

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 9 日 (09.09.2005)

PCT

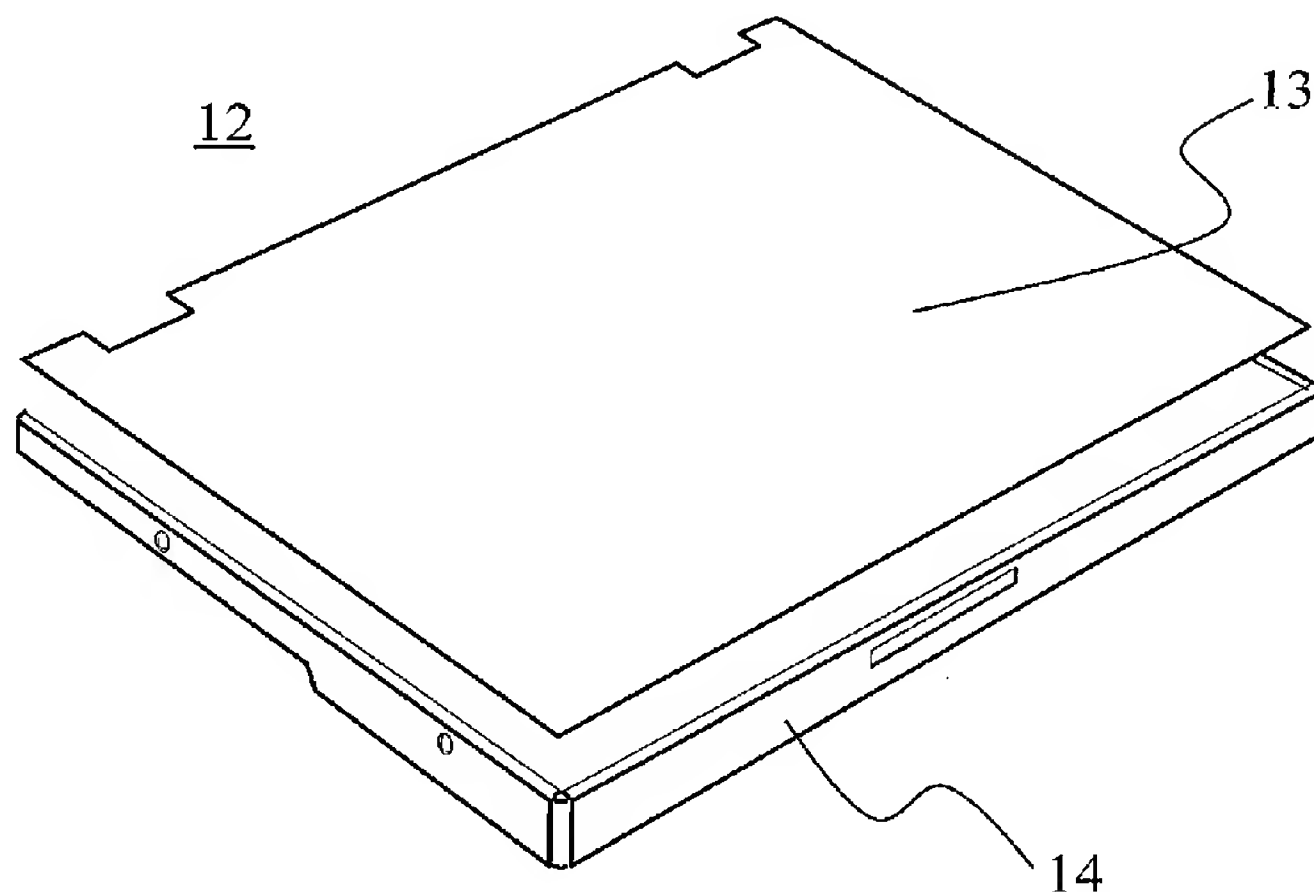
(10) 国際公開番号  
WO 2005/082982 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08J 5/24, B32B 5/28, C08K 3/02, 3/32, 5/49, 9/10, C08L 63/00, C09C 1/00, C08G 59/50 // C08L 63:00 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町二丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003010 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本間 雅登 (HONMA, Masato) [JP/JP]; 〒7900038 愛媛県松山市和泉北 2 丁目 10 番 1 号 Ehime (JP). 土谷 敦岐 (TSUCHIYA, Atsuki) [JP/JP]; 〒7913120 愛媛県伊予郡松前町筒井 1 4 5 1 番地 Ehime (JP). 本田 史郎 (HONDA, Shiro) [JP/JP]; 〒7913120 愛媛県伊予郡松前町筒井 1 4 5 6 番地 Ehime (JP). 澤岡 竜治 (SAWAOKA, Ryuji) [JP/JP]; 〒7993113 愛媛県伊予市米湊 8 0 4 番 2 号 Ehime (JP). 中原 こよみ
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 24 日 (24.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2004-053442 2004 年 2 月 27 日 (27.02.2004) JP  
特願 2004-306525 2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004) JP

[続葉有]

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION FOR CARBON-FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL, PREPREG, INTEGRATED MOLDING, SHEET OF FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL AND CABINET FOR ELECTRICAL/ELECTRONIC EQUIPMENT

(54) 発明の名称: 炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、プリプレグ、一体化成形品、繊維強化複合材料板、および電気・電子機器用筐体



(57) Abstract: A lightweight fiber-reinforced composite material that exhibits excellent flame resistance and mechanical properties and does not emit any halogen gas at combustion; an epoxy resin composition and prepreg suitable for obtaining the above fiber-reinforced composite material; and an integrated molding suitable to electrical/electronic equipment cabinet, in which use is made of the above fiber-reinforced composite material. There is provided an epoxy resin composition for carbon-fiber-reinforced composite material, comprising: [A] epoxy resin, [B] amine curing agent, and [C] phosphorus compound, the component [C] contained in an amount, in terms of concentration of phosphorus atoms, of 0.2 to 15 wt.%.

(57) 要約: 優れた難燃性および力学特性を有し、かつ燃焼時にハロゲンガスを発することのない軽量の繊維強化複合材料を提供する。また、かかる繊維強化複合材料を得るのに好適なプリプレグ、およびエポキシ樹脂組成物を提供する。更に、上記繊維強化複合材料を用いた、電気・電子機器筐体に好適な一体化成形体を提供する。下記成分 [A]、[B]、

[続葉有]

WO 2005/082982 A1



- (NAKAHARA, Koyomi) [JP/JP]; 〒7100065 岡山県倉敷市宮前287番22号 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 平木 祐輔, 外(HIRAKI, Yusuke et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門4丁目3番20号 神谷町MTビル19階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、プリプレグ、一体化成形品、繊維強化複合材料板、および電気・電子機器用筐体

### 技術分野

- [0001] 本発明は、炭素繊維強化複合材料のマトリックス樹脂として好適なエポキシ樹脂組成物に関する。より詳しくは、難燃性や力学特性に優れた軽量の樹脂硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物およびかかるエポキシ樹脂組成物を含むプリプレグ、更にはかかるエポキシ樹脂の硬化物と炭素繊維からなる繊維強化複合材料板に関するものである。
- [0002] 又、本発明は、上記繊維強化複合材料板を含む、電気・電子機器用筐体に好適な一体化成形品に関する。

### 背景技術

- [0003] 繊維強化複合材料、とりわけ、炭素繊維とマトリックス樹脂からなる炭素繊維強化複合材料は、その力学的特性が優れていることから、ゴルフクラブ、テニスラケット、釣り竿などのスポーツ用品をはじめ、航空機や車両などの構造材料、コンクリート構造物の補強など幅広い分野で使用されている。最近では、炭素繊維が導電性を有し、その複合材料が優れた電磁波遮蔽性を有することと優れた力学特性のため、ノートパソコンやビデオカメラなどの電気・電子機器の筐体などにも使用され、筐体の薄肉化、機器の重量軽減などに役立っている。
- [0004] この中で、特に航空機や車両などの構造材料、建築材料などにおいては、火災によって構造材料が着火燃焼し、有毒ガスなどが発生することは非常に危険であるため、材料に難燃性を有することが強く求められている。
- [0005] また、電気・電子機器用途においても、装置内部からの発熱や外部の高温にさらされることにより、筐体や部品などが発火し燃焼する事故を防ぐために、材料の難燃化が求められている。
- [0006] 従来より、繊維強化複合材料の難燃化には、ハロゲン難燃剤が広く用いられてきた。具体的には、臭素化エポキシ樹脂、あるいは臭素化エポキシ樹脂に加えて三酸化

アンチモンを難燃剤に用いた難燃性エポキシ樹脂組成物が開示されている(例えば、下記特許文献1〜4参照)。また、ヘキサブロモベンゼンなどの有機ハロゲン化合物を難燃剤に用いた難燃性エポキシ樹脂組成物やプリプレグも開示されている(例えば下記特許文献5参照)。

[0007] このようなハロゲン難燃剤は難燃効果が高い反面、着火して消火するまでの間にハロゲン化水素や有機ハロゲン化物などの有害なガスを発生する場合がある。また、ハロゲン難燃剤を含むプラスチック材料を焼却処分する場合、十分に高温で燃焼させないと発がん性物質であるダイオキシン類が発生することも知られている。加えてハロゲン化難燃剤とともに使用される三酸化アンチモンは、刺激性などの有害性のために取扱いに注意を必要とするため、最近ではハロゲン難燃剤や三酸化アンチモンを使用せず、一定の難燃性を達成することが求められている。

[0008] また、ハロゲン難燃剤は、分子中にハロゲン原子を有するために、通常のエポキシ樹脂硬化物の比重が1.2程度であるのに対して、難燃剤自身の比重が1.9程度と大きい(以下、比重は全て25℃における値)。さらに併用する三酸化アンチモンは、5.2と非常に高い比重をもつ。そのため、これらを難燃剤として樹脂組成物に添加すると、それを硬化して得られる樹脂硬化物の比重が添加しないものに比べて大きくなり、総じてその樹脂組成物をマトリックス樹脂とした繊維強化複合材料の比重も増大する。よって、繊維強化複合材料のもつ軽量かつ高剛性という特徴を材料に十分生かすことができないという問題が生じる。

[0009] 一方、ハロゲンを含有しないエポキシ樹脂組成物の難燃化技術として、エポキシ樹脂と金属酸化物及びガラス転移温度が120℃以上の熱可塑性樹脂からなる繊維強化複合材料用マトリックス樹脂の技術が開示されている(例えば特許文献6)。この技術は、ハロゲンガスを発生しない利点はあるものの、金属酸化物を20部以上添加しなければ十分な難燃性が得られない。かかる難燃剤を大量に含む樹脂組成物は粘度が高いために強化繊維への含浸が困難になり、プリプレグの取り扱い性に悪影響を及ぼしたり、成形した複合材料にボイドができたり、複合材料としての物性低下、特に引張特性の低下を招きやすい。

[0010] また、金属酸化物はハロゲン難燃剤同様比重が大きく、例えば、酸化マグネシウム



は3.2以上の比重をもつため、かかる化合物を難燃剤として添加して得られる樹脂組成物及び繊維強化複合材料は比重が増大するというハロゲン難燃剤と同様の問題点があった。

[0011] このように、優れた力学特性を繊維強化複合材料に与え、かつ非ハロゲン系の軽量の難燃性エポキシ樹脂組成物は得難いのが現状である。

[0012] ところで、ノートパソコン、携帯電話、携帯情報端末やデジタルカメラのような電気・電子機器、情報機器の筐体や部材には熱可塑性樹脂材料が使用されている。近年、これらの普及が促進されるにつれて、薄型で軽量の製品が市場で強く要望されるようになった。これに伴い、製品を構成する筐体や内部部材が、薄肉、軽量であるとともに、高強度、高剛性であることが要求されている。

[0013] この要求に対し、マグネシウム合金が活用されてはいる。高剛性の要求は、さらに高まっており、アルミニウム合金などのさらに剛性の高い金属材料の活用が検討されている。しかし、これらの金属材料では、複雑な形状の部材や製品を量産性よく容易に生産することが困難であると同時に、金属材料の比重が大きいために、結果的には、軽量性を満足するには至っていない。

[0014] 一方で、連続した強化繊維をマトリックス樹脂に配置してなる繊維強化複合材(FRP)、とりわけ強化繊維に炭素繊維を使用した炭素繊維強化複合材(CFRP)は、力学特性、軽量性に優れた材料として各種の部品や構造体を形成するために広く用いられている。しかしながら、これらのFRPは、複雑な形状を有する部品や構造体を単一の成形工程で製造するには不向きであり、そのため、上記用途においては、当該FRPからなる部材を作成し、次いで、他の部材とを一体化することが必要である。

[0015] ここで、電気・電子機器、情報機器用途においては、機器内部からの発熱や外部が高温にさらされることにより筐体や部品などが発火し、燃焼する事故を防ぐため、さらに、難燃性が強く要求される場合がある。熱可塑性樹脂材料では、各種難燃剤を樹脂に配合した材料が一般公知であり、例えば、炭素繊維、半芳香族ポリアミド、脂肪族ポリアミドに、赤リンを難燃剤として加えた樹脂組成物を射出成形した電子機器用導電性ケーシング(筐体)が開示されている(例えば、下記特許文献7参照)。

[0016] 上述のように、繊維強化複合材料の難燃化には、ハロゲン難燃剤が広く用いられて

きた。例えば、臭素化エポキシ樹脂と三酸化アンチモンを難燃剤に用いた炭素繊維強化複合材料が開示されている(例えば、特許文献4参照)。しかしながら、この難燃剤は、環境面、人体への有害性などから上記用途への使用が制限されているという問題がある。

[0017] また、非ハロゲン難燃剤として、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムを難燃剤に用いたエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂とする繊維強化複合材料も開示されている(例えば、特許文献6参照)。しかしながら、この公知技術では、十分な難燃性を得るために、多量の難燃剤を添加する必要があり、樹脂組成物の粘度上昇を引き起こし、その結果、ボイドなどの成形欠陥が生じて力学特性が低下する問題や、難燃剤の比重が大きいため、優れた軽量性を損なう問題などがあった。

[0018] このように、FRPからなる部材を一体化した成形品を、上記用途に使用する場合、力学特性と軽量性だけでなく、優れた難燃性をも満足するには至っていないのが現状である。

特許文献1:特公昭59-2446号公報

特許文献2:特公昭59-52653号公報

特許文献3:特開平6-206980号公報

特許文献4:特開平9-278914号公報

特許文献5:特許第3216291

特許文献6:特開平11-147965号公報

特許文献7:特開平10-120798号公報

特許文献8:特開平3-177418号公報

特許文献9:特開平3-296525号公報

特許文献10:特開昭64-70523号公報

非特許文献11:R. F. Fedors, Polym. Eng. Sci. 、14(2)、147(1974)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0019] 本発明は、上記従来技術の課題に鑑み、優れた難燃性および力学特性を有し、かつ燃焼時にハロゲンガスを発することのない軽量な繊維強化複合材料を提供するこ

とにあり、また、かかる繊維強化複合材料を得るのに好適なプリプレグ、およびエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

- [0020] 又、本発明は、高い力学特性、軽量性だけでなく、ハロゲン系難燃剤を使用せずに優れた難燃性を達成し、電気・電子機器用筐体に好適な一体化成形品を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

- [0021] 前記課題を解決するために、本発明は、下記成分[A]、[B]、[C]を含み、かつ成分[C]がリン原子濃度にして0.2〜15重量%含まれる炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を提供する。

- [0022] [A]エポキシ樹脂  
[B]アミン系硬化剤  
[C]リン化合物

また、前記炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を炭素繊維に含有せしめてなるプリプレグである。

- [0023] さらに、前記炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を硬化せしめてなる樹脂硬化物と炭素繊維とからなる繊維強化複合材料である。

- [0024] また、本発明は、(a)連続した強化繊維、(b)熱硬化性樹脂を主成分とするマトリックス樹脂組成物及び(c)難燃剤とからなる繊維強化複合板を含む部材(I)と、別の部材(II)とが接合してなる一体化成形品であり、前記部材(I)のUL-94に基づく難燃性がその実質厚みの試験片でV-1またはV-0である一体化成形品を提供する。

- [0025] また、本発明は、(a)連続した強化繊維、(b)熱硬化性樹脂を主成分とするマトリックス樹脂組成物及び(c)難燃剤とからなる繊維強化複合材料板(A)であって、少なくとも表面の一部に凸凹部を有する(d)熱可塑性樹脂層を有し、UL-94に基づく難燃性がその実質厚みの試験片でV-1またはV-0であることを特徴とする繊維強化複合材料板を提供する。

#### 発明の効果

- [0026] 本発明によれば、以下に説明するとおり、優れた難燃性および力学特性を有し、燃焼時にハロゲンガスを発することがない軽量な繊維強化複合材料、かかる繊維強化

複合材料を得るのに好適なプリプレグおよびエポキシ樹脂組成物をえることができる。

- [0027] また、本発明の一体化成形品や繊維強化複合材料板は、力学特性および軽量性に優れることから、薄型軽量化に有利であるだけでなく、優れた難燃性を兼ね備えることからノートパソコンや携帯情報端末などに好適に用いることができる。

### 図面の簡単な説明

- [0028] [図1]本発明の繊維強化複合材料板の一例の断面模式図である。  
[図2]垂直接着強度評価サンプルである。  
[図3]垂直接着強度評価装置の模式図である。  
[図4]本発明の繊維強化複合材料板を用いたパソコン筐体の一体開生計品の模式図である。  
[図5]本発明の複合材料板を用いた携帯電話ディスプレイ筐体の模式図  
[図6]垂直接着強度評価サンプルである。

### 符号の説明

- [0029] 1:強化繊維  
1-in:熱可塑性樹脂被覆層3に接している一番内部側の強化繊維  
1-out:熱可塑性樹脂被覆層3に接している一番表面側の強化繊維  
2:熱硬化性樹脂  
3:熱可塑性樹脂被覆層  
4:繊維強化複合材料板表面  
5:熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂被覆層との界面  
Tp<sub>f</sub>:被覆層の凹凸形状最大厚み  
T<sub>sur</sub>:1-outと表面4との距離  
6:垂直接着強度評価用サンプル  
7:繊維強化複合材料板  
8:別の部材(II)  
9a:引張治具  
9b:引張治具



10:接着面

11a:引張方向矢印

11b:引張方向矢印

12:ノートパソコン筐体

13:ノートパソコン筐体を構成する繊維強化複合材料板

14:ノートパソコン筐体を構成する別の部材(II)

15:携帯電話ディスプレイ筐体

16:携帯電話ディスプレイ筐体を構成する繊維強化複合材料

17:携帯電話ディスプレイ筐体を構成する別の部材(II)

18:試験片の長さ

19:試験片の幅

20:試験片

21:接合部

22:接合部の長さ

発明を実施するための最良の形態

[0030] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、下記成分[A]、[B]、[C]を含むものである。

[0031] [A]エポキシ樹脂

[B]アミン系硬化剤

[C]リン化合物

エポキシ樹脂組成物中にリン原子濃度が0.2～15重量%含むことを必要とする。

[0032] リン原子の難燃効果は、リン原子の炭化物形成の促進効果によるものと考えられており、樹脂組成物中のリン原子濃度に大きく影響を受ける。リン原子濃度が0.2重量%未満であると、難燃効果が十分に得られないことがあり、15重量%を超えると、得られる複合材料の機械特性、特に引張強度やシャルピー衝撃値に悪影響を及ぼすことがある。好ましくは0.3～13重量%、より好ましくは0.4～11重量%、さらに好ましくは0.5～10重量%である。

[0033] ここで、リン化合物としては、分子中にリン原子を含むものであれば特に限定されないが、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、ホスファフェナントレン系化合物などのリ

ン含有化合物や赤リンが好ましく用いられる。これらのリン化合物は、硬化反応中にエポキシ樹脂骨格に取り込まれても、エポキシ樹脂組成物に分散または相溶しても構わない。

[0034] 赤リンは、比重が2.2と金属酸化物に比べて小さく、さらに赤リン中に含まれる難燃剤を付与する働きをするリン原子含有率が非常に大きいため、十分な難燃効果を得るために加えなくてはならない難燃剤の添加量が少量でよい。よって赤リンを難燃剤として添加して得られる樹脂硬化物及び繊維強化複合材料は比重が小さいものが得られ、軽量化のメリットが十分生かせることができる。また、添加量が少量に抑えられることで、エポキシ樹脂組成物のレオロジーコントロールが容易になる点で特に好ましい。かかるエポキシ樹脂組成物のレオロジーは、中間製品としてプリプレグを經由して繊維強化複合材料を得る場合や、レジントランスファーモールディング法などの樹脂を注入する方法で繊維強化複合材料を得る場合に、成形性などに影響するからである。

[0035] 赤リンは、赤リンの表面を金属水酸化物および／または樹脂を用いて被覆し安定性を高めたものがより好適に用いられる。金属酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン等が挙げられる。樹脂の種類、被覆量について特に限定はないが、樹脂としてはベース樹脂であるエポキシ樹脂との親和性が高いフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリメチルメタクリレート等が好ましい。また、被覆量は、赤リンに対して1重量%以上が好ましい。1重量%よりも少ない場合には、被覆効果が十分ではなく、高温での混練時などにホスフィンガスが発生する場合がある。かかる被覆量は大きければ多いほど安定性という意味では好ましいが、難燃効果や繊維強化複合材料の軽量化という観点からは20重量%を超えないことが好ましい。

[0036] リン酸エステル及び縮合リン酸エステルは、赤リンに比べてリン原子の含有率が少ないため、同程度の難燃性を得るためには多少添加量が増加する。しかし、リン酸エステル及び縮合リン酸エステルの比重が、1.2程度と、難燃剤を加える前のエポキシ樹脂組成物の硬化物の比重とほとんど同じかそれ以下であるため、得られる樹脂硬化物及び繊維強化複合材料の比重を増加させることなく難燃性を付与することがで

きる。また、市販のリン酸エステル及び縮合リン酸エステルの多くは常温で液体であるため、金属水酸化物を用いた際におこるような複合材料の機械特性低下が抑えられ、特性を高く維持した繊維強化複合材料を得ることができる。

[0037] 粉体のリン化合物を用いる場合には、その最大粒径は200  $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。これより粒径が大きくなると、樹脂に対する分散性が悪化したり、プリプレグの製造工程通過性に悪影響を及ぼす場合がある。更に好ましくは、最大粒径が150  $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。ここでいう最大粒径とは、粒度分布測定において検出された最大の粒径であり、粒度分布の測定にはレーザー回折型の粒度分布測定装置によって測定することができる。

[0038] また、粉体のリン化合物は平均粒径が0.1～70  $\mu\text{m}$ の範囲のものをを用いることが好ましい。これにより、エポキシ樹脂に対する分散性を向上させ、成形性、難燃性等のばらつきを小さくすることができることに加え、少量で効果的な難燃性を発現させることができる。より好ましくは、0.5～50  $\mu\text{m}$ が好ましい。なお、ここでいう平均粒径とは、体積平均を意味し、レーザー回折型の粒度分布測定装置によって測定することができる。

[0039] リン酸エステルの具体例としては、トリアリルホスフェート、アルキルアリルホスフェート、アルキルホスフェート、ホスフォネートが挙げられる。トリアリルホスフェートとしては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルジ2,6-キシレニルホスフェート、ヒドロキシジフェニルホスフェート等がある。アルキルアリルホスフェートとして、オクチルジフェニルホスフェート等がある。アルキルホスフェートとしては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ*n*-ブチルホスフェート、トリーソブチルホスフォネート、トリス(2メチルヘキシル)ホスフェート等がある。ホスホネートとしては、ジメチルメチルホスフォネート等がある。

[0040] 縮合リン酸エステルとしては、レゾルシノールビス(ジホスフェート)、ビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)等がある。

[0041] この中で、分子中のリン原子重量含有率ができるだけ高い方が好ましく用いられる。

- [0042] なお、使用できるリン酸エステル、縮合リン酸エステルは、具体例に限られるものではない。
- [0043] また、これらリン化合物は単独で用いても、複数種を組み合わせて用いてもよいし、予め樹脂等に混練してマスターバッチ状にしたものを用いてもよい。
- [0044] 本発明に用いられるエポキシ樹脂(成分[A])としては、化合物中にエポキシ基を2個以上有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂、フェノール化合物とジシクロペンタジエンの共重合体を原料とするエポキシ樹脂、ジグリシジルレゾルシノール、テトラキス(グリシジルオキシフェニル)エタン、トリス(グリシジルオキシフェニル)メタンのようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂組成物、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾール、テトラグリシジルキシレンジアミンのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、イソシアネート変性エポキシ樹脂およびこれらの混合物を用いることができる。エポキシ樹脂は、これらの樹脂単独でも混合でもよい。特に、耐熱性、機械特性のバランスがとれた複合材料を要する場合には、多官能エポキシ樹脂に、2官能エポキシ樹脂を組み合わせたもの、例えば、多官能エポキシ樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂、2官能エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂やビスフェノールF型エポキシ樹脂を組み合わせることが好ましい。
- [0045] 本発明に用いられる硬化剤は、アミン系硬化剤(成分[B])である。アミン系硬化剤とは、硬化剤分子中に窒素原子を有する硬化剤をいう。かかる硬化剤としては、分子中に窒素原子を有していれば特に限定されないが、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、ジエチルトルエンジアミンのような活性水素を有する芳香族ポリアミン化合物、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、イソホロレンジアミン、ビス(アミノメチル)ノルボルナン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ポリエチレンイミンのダイマー酸エステルのような活性水素を有する脂肪族アミン

、これらの活性水素を有するアミンにエポキシ化合物、アクリロニトリル、フェノールとホルムアルデヒド、チオ尿素などの化合物を反応させて得られる変性アミン、ジメチルアニリン、ジメチルベンジルアミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールや1置換イミダゾールのような活性水素を持たない第三アミン、ジシアンジアミド、テトラメチルグアニジン、アジピン酸ヒドラジドやナフタレンジカルボン酸ヒドラジドのようなポリカルボン酸ヒドラジド、三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようなルイス酸錯体などを用いることができる。

[0046] この中で、高い耐熱性を必要とする用途に用いる場合は、特に芳香族ポリアミンが好ましく用いられる。芳香族ポリアミンを用いると、硬化には180℃程度の高温を必要とするが、弾性率、耐熱性の高い硬化物がえられ、これをマトリックス樹脂とする繊維強化樹脂複合材料は、航空機や車両などの構造材料に好適である。中でも、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンが耐熱性、特に耐湿耐熱性の繊維強化複合材料を与え、かつエポキシ樹脂中に混合し一液化した場合に優れた貯蔵安定性を持つため特に好ましい。

[0047] また、これらの硬化剤には、硬化活性を高めるために適当な硬化促進剤を組み合わせることができる。例えば、ジシアンジアミドに、3-フェニル-1,1-ジメチル尿素、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素(DCMU)、3-(3-クロロ-4-メチルフェニル)-1,1-ジメチル尿素、2, 4-ビス(3, 3-ジメチルウレイド)トルエンのような尿素誘導体やイミダゾール誘導体を硬化促進剤として組合わせて好適に用いることができる。ジシアンジアミド単独では硬化に170-180℃程度が必要であるのに対し、かかる組み合わせを用いた樹脂組成物は80-150℃程度で硬化可能となる。特に、ジシアンジアミドと1分子中にウレア結合を2個以上有する化合物との組み合わせが好ましい。1分子中にウレア結合を2個以上有する化合物としては、1, 1'-4(メチル-m-フェニレン)ビス(3, 3-ジメチルウレア)あるいは4, 4'-メチレンビス(フェニルジメチルウレア)が好ましく、これらの化合物を用いた場合、150-160℃で2-10分程度で硬化可能であることに加えて、厚みの薄い板での難燃性が大幅に向上し、電気・電子材料用途等に応用した場合、特に好ましい。

[0048] このほかには、芳香族アミンに三フッ化ホウ素エチルアミン錯体を硬化促進剤として



組合せる例などがあげられる。

- [0049] また、さらに低温硬化性が必要となる用途では、硬化剤が70ー125℃で活性化する潜在性硬化剤を好ましく用いることができる。ここで、70ー125℃で活性化するとは、反応開始温度が70ー125℃の範囲にあることをいう。かかる反応開始温度(以下、活性化温度という)は示差走査熱量分析(DSC)により求めることができる。具体的には、エポキシ当量184ー194程度のビスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部に評価対象の硬化剤10重量部を加えたエポキシ樹脂組成物について、示差走査熱量分析により得られる発熱曲線の変曲点の接線とベースラインの接線の交点から求められる。かかる活性化温度が70℃未満であると保存安定性が十分でない場合があり、125℃を超えると期待されるような速硬化性が得られない場合がある。
- [0050] 70ー125℃で活性化する潜在性硬化剤としてはかかる活性化温度を有するで有れば特に限定されないが、例えばアミンアダクト型潜在性硬化剤、マイクロカプセル型潜在性硬化剤、アミンイミド、ブロックイソシアネート、エポキシ基にカルバミン酸エステルを反応させオキサゾリジノン環とした化合物、ビニルエーテルブロックカルボン酸、イミダゾールとカルボン酸との塩、アミンのカルバミン塩、オニウム塩などが挙げられる。
- [0051] ここで、アミンアダクト型潜在性硬化剤とは、一級、二級もしくは三級アミノ基をもつ化合物や、種々のイミダゾール化合物などの活性成分を、それらの化合物と反応する何らかの化合物と反応させることによって高分子量化し、保存温度にて不溶化したもののことをいう。アミンアダクト型潜在性硬化剤としては、“アミキュア”(登録商標)PN-23、MY-24(以上、味の素ファインテクノ(株)製)、“アデカハードナー”(登録商標)EH-3293S、EH-3615S、EH-4070S(以上、旭電化工業(株)製)、“フジキュア”(登録商標)FXE1000、FXR-1020(以上、富士化成工業(株)製)などを用いることができ、マイクロカプセル型潜在性硬化剤としては、“ノバキュア”(登録商標)HX-3721、HX-3722(旭化成工業(株)製)などを用いることができる。これらの中でも、特に“アミキュア”PN-23のようなアミンアダクト型潜在性硬化剤は、室温での優れた保存安定性を有しかつ速硬化性が顕著なため好ましく用いることができる。

- [0052] マイクロカプセル型潜在性硬化剤とは、硬化剤を核とし、これをエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリスチレン系、ポリイミドなどの高分子物質や、サイクロデキストリン等をシェルとして被膜したりすることにより、エポキシ樹脂と硬化剤との接触を減少させたものである。
- [0053] また、硬化剤が70〜125℃で活性化する潜在性硬化剤に特定の硬化剤を組み合わせると、低温で速硬化が可能となる。例えば、“アミキュア”PN-23などの潜在性硬化剤にバジンジヒドラジドなどの有機酸ジヒドラジドを組み合わせた硬化剤系や、潜在性硬化剤にDCMUなどの硬化促進剤を組み合わせた硬化剤系は、110℃に10分程度で硬化が可能となり好ましく用いられる。
- [0054] また、上記特許文献8記載のアミン化合物とエポキシ樹脂と尿素を加熱反応させる硬化剤化合物、上記特許文献9記載のN、N-ジアルキルアミノアルキルアミンと活性水素を持つ窒素原子を有する環状アミンとイソシアネート、或いはさらにエポキシドとを加熱反応させて得られた硬化性化合物、上記特許文献10記載の特定のアミン化合物をコアとし、それとエポキシ樹脂の反応生成物をシェルとしてなるマスターバッチ型硬化剤等も用いることができる。これらを単独または複数組み合わせてもよい。
- [0055] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、短時間で大量に生産できることが望まれる産業材料用途、特に電気・電子機器の筐体などの用途では、150℃において30分以内に硬化可能となることが望ましい。さらには、10分以内に硬化することが望ましい。ここで、硬化可能であるとは、かかる樹脂組成物をある温度で一定時間硬化した後に樹脂硬化物が脱型可能であることをいい、具体的には150℃に加熱したプレス上に置いた内径31.7mm、厚さ3.3mmのポリテトラフルオロエチレン製リング中に樹脂組成物を1.5ml注入し、10分間加圧硬化せしめた後に、樹脂硬化物を変形させることなく取り出せる程度をいう。
- [0056] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、粘弾性制御や靱性付与のために熱可塑性樹脂を配合することができる。
- [0057] このような熱可塑性樹脂の例としては、ポリメタクリル酸メチル、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、芳香族ビニル単量体・シアン化ビニル単量体・ゴム質重合体から選ばれる少なくとも2種類を構

成分とする重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミドなどが挙げられる。芳香族ビニル単量体・シアン化ビニル単量体・ゴム質重合体から選ばれる少なくとも2種類を構成成分とする重合体の例としては、アクリロニトリルスチレン-ポリブタジエン共重合体（ABS樹脂）、アクリロニトリルスチレン共重合体（AS樹脂）などが挙げられる。ポリスルホン、ポリイミドは、主鎖にエーテル結合や、アミド結合を有するものであってもよい。

[0058] ポリメタクリル酸メチル、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などの多くの種類のエポキシ樹脂と良好な相溶性を有し、熱硬化性樹脂組成物の流動性制御の効果が大きい点で好ましく、ポリビニルホルマールが特に好ましい。これらの熱可塑性樹脂の市販品を例示すると、“デンカブチラール”および“デンカホルマール”（登録商標、電気化学工業（株）製）、“ビニレック”（登録商標、チッソ（株）製）などがある。

[0059] また、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミドは、樹脂そのものが耐熱性に優れるほか、耐熱性が要求される用途、たとえば航空機の構造部材等によく用いられるエポキシ樹脂であるテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾール、テトラグリシジルキシレンジアミンのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂と適度な相溶性を有する樹脂骨格をもつ重合体があり、これを使用すると樹脂組成物の流動性制御の効果が大きいほか、繊維強化樹脂複合材料の耐衝撃性を高める効果があるため好ましい。このような重合体の例としては、ポリスルホンでは“レーデル”（登録商標、ソルベイアドバンスドポリマーズ社製）A、“スミカエクセル”（登録商標）PES（住友化学（株）製）など、ポリイミドでは“ウルテム”（登録商標、ジーイープラスチックス社製）、“Matrimid”（登録商標）5218（ヴァンティコ社製）などが挙げられる。

[0060] 本発明のエポキシ樹脂組成物において、熱可塑性樹脂は、エポキシ樹脂100重量部に対して、1〜60重量部含まれることが好ましい。1重量部より少ないと効果が現れないことがあり、60重量部以上であるとプリプレグのドレープ性が損なわれたり、吸水

性などの面に影響を及ぼすことがある。

- [0061] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記以外の化合物を含んでいても構わない。例えば、難燃性を向上させるために、金属酸化物や金属水酸化物を含ませてもよい。但し、かかる化合物を含ませる場合には、エポキシ樹脂組成物中に10重量%以下であることが好ましい。より好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは0重量%である。かかる配合量を超えると、軽量化の観点からは適さない場合がある。
- [0062] なお、本発明の樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の比重は、1.35以下であることが好ましい。かかる範囲にすることにより、より軽量の繊維強化複合材料を提供することが可能となる。エポキシ樹脂組成物の比重は、より好ましくは1.33以下、さらに好ましくは1.32以下である。
- [0063] 以上、説明したエポキシ樹脂組成物を強化繊維と組み合わせて、繊維強化複合材料を得ることが出来る。繊維強化複合材料を作製する方法としては、繊維強化にエポキシ樹脂組成物を含浸してシート状にしたプリプレグを積層・加熱し成形する方法、プリプレグを用いず、エポキシ樹脂組成物を直接強化繊維に含浸させた後加熱硬化する方法、たとえばハンドレイ・アップ法、フィラメントワインディング法、フルトリュージョン法、レジン・インジェクション・モールドイング法、レジン・トランスファー・モールドイング法などの成形法がある。
- [0064] この中でも、本発明のエポキシ樹脂組成物は、プリプレグを経由して複合材料を得る方法に適して用いられる。
- [0065] 本発明の樹脂組成物は、60℃での粘度が10〜700Pa・sの範囲にあることが好ましい。粘度が10Pa・s未満であると、樹脂を強化繊維に含浸させてプリプレグを作製した際、樹脂が強化繊維内に沈み込み、プリプレグ表面の樹脂が少なくなるため表面に十分なタック性、すなわち粘着性が得られないことや、成形時に樹脂の流動が大きく強化繊維の乱れが発生することがある。また、700Pa・sを超えると、強化繊維への含浸が困難となったり、成形加工性および成形体品位に悪影響をきたすことがある。かかる粘度は、例えば回転粘度計を用いて60℃における粘度を測定することで求められる。
- [0066] 本発明のエポキシ樹脂組成物は特に材料の軽量化や高強度化の要求が高い用



途において、比弾性率、比強度に優れた炭素繊維と組み合わせて用いることが好ましい。繊維強化として、炭素繊維以外にも、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、PBO繊維、高強力ポリエチレン繊維、アルミナ繊維、および炭化ケイ素繊維などの繊維を用いることができ、これらの繊維を2種以上混合して用いても構わない。

[0067] また、航空機の構造材料などで強度と高い剛性の両立が求められる場合、さらに高弾性率の300GPa以上の炭素繊維を使用するとよい。また、電子・電子機器の筐体など、より薄肉化・軽量化を重視する場合には、高い剛性が求められ、300GPa以上、さらには400GPa以上の炭素繊維を使用することもある。ここでいう炭素繊維の引張強度、弾性率は、JIS R7601にしたがって測定されるストランド引張強度、ストランド引張弾性率を意味する。

[0068] 強化繊維の形態や配列については限定されず、例えば、一方向に引き揃えられた長繊維、単一のトウ、織物、ニット、不織布、マット、および組み紐などの繊維構造物が用いられる。

[0069] 一方向プリプレグは、強化繊維の方向が揃っており、繊維の曲がりが少ないため繊維方向の強度利用率が高いため特に好ましい。また、一方向プリプレグは、複数のプリプレグを適切な積層構成で積層した後成形すると、炭素繊維強化複合材料の各方向の弾性率、強度を自由に制御できるため特に好ましい。

[0070] また、織物プリプレグも、強度、弾性率の異方性が少ない材料が得られること、表面に炭素繊維織物の模様が浮かび意匠性に優れることから好ましい。複数種のプリプレグ、例えば一方向プリプレグと織物プリプレグの両方を用いて成形することも可能である。

[0071] エポキシ樹脂組成物は強化繊維束の内部まで含浸されていても良いし、シート状プリプレグの場合などはその表面付近に樹脂組成物を局在化させておいても良い。

[0072] 得られる繊維強化複合材料の強度と弾性率は、強化繊維量に大きく依存する。つまり一定量の強化繊維を含有する場合、組み合わせるマトリックス樹脂の量を少なくするほど、繊維強化複合材料や最終製品の性能をほぼ一定に維持したままで、製品重量を軽量化することができる。このような目的のため、本発明におけるプリプレグおよび繊維強化複合材料全重量に対する強化繊維の含有量は30〜95重量%である。



ことが好ましく、50ー90重量%であることがより好ましく、60ー90重量%が更に好ましい。強化繊維の含有量が30重量%未満の場合は、軽量化効果が十分でない場合があり、95重量%を超えると樹脂量が少ないため複合材料中にボイドが残存し、機械特性が低下する場合がある。

[0073] 本発明のプリプレグは、樹脂組成物をメチルエチルケトン、メタノール等の溶媒に溶解して低粘度化し含浸させるウェット法や、加熱により低粘度化し、含浸させるホットメルト法等によって製造できる。

[0074] ウェット法は、強化繊維を樹脂組成物の溶液に浸漬した後、引き上げ、オープン等を用いて溶媒を蒸発せしめ、プリプレグを得る方法である。

[0075] ホットメルト法は、加熱により低粘度化した樹脂組成物を直接強化繊維に含浸させる方法、又は樹脂組成物を離型紙等の上にコーティングした樹脂フィルムを作製しておき、次に強化繊維の両側、又は片側からそのフィルムを重ね、加熱加圧することにより樹脂を含浸せしめ、プリプレグを得る方法である。このホットメルト法では、プリプレグ中に溶媒が実質的に残存しないため好ましい。

[0076] ホットメルト法にてプリプレグを得る場合には、樹脂フィルムをコーティングする工程における樹脂組成物の温度は30ー80℃であることが好ましく、40ー70℃であることがより好ましい。30℃未満であると粘度が高くなって樹脂フィルムの目付が安定しない場合があり、また80℃を超えるとコーティング中に樹脂の硬化が進行して大きく粘度上昇してしまう場合がある。

[0077] また、本発明のプリプレグを用いて、熱や圧力を付与しながら樹脂を加熱硬化させることなどにより繊維強化複合材料を製造できる。

[0078] 熱及び圧力を付与する方法としては、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バグging成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法等が使用される。

[0079] 繊維強化複合材料を成形する温度としては、エポキシ樹脂組成物に含まれる硬化剤の種類などによるが、80ー220℃が好ましい。かかる成形温度が80℃未満であると十分な速硬化性が得られない場合があり、220℃を超えると熱歪みによる反りが発生しやすくなったりする場合がある。特に、成形サイクルを短縮させるにはプレス成形が望ましい。低温での成形は真空圧化でのバグging成形が望ましい。

[0080] 本発明の炭素繊維強化複合材料は、繊維強化複合材料全体積に対する炭素繊維の含有体積(以下 $V_f$ と表す)が60%である時、比重が1.7以下であることが望ましい。1.7以上であると、例えば電子機器の筐体を使用した場合、「軽くて強い」という繊維複合材料の特性を生かすことができず、「軽い」というメリットが十分に得られないことがあるからである。

ここで、炭素繊維強化複合材料の $V_f$ が60%より大きい場合、炭素繊維強化複合材料の比重は増加するが、同じ厚みの材料で比較すると強度が高いものが得られるため、同等の強度を得るのに必要な材料の厚みは薄くてすむ。よって、例えば $V_f$ が85%である時は、比重は1.9以下であることが望ましい。

[0081] 一方、炭素繊維強化複合材料の $V_f$ が60%より小さい場合、比重は小さくなるが同じ厚みの材料の強度が低下するため、同等の強度を得るためには材料の厚みを増やさなくてはならない。よって、例えば $V_f$ が40%である時、比重は1.6以下であることが望ましい。

[0082] 本発明のエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂とした繊維複合材料を電子機器の筐体として用いる場合は、落下時に材料の衝撃吸収が大きい方が望ましいため、シャルピー衝撃値が高い材料が好ましく用いられる。プリプレグが一方向プリプレグであった場合、シャルピー衝撃値が $100\text{J}/\text{m}^2$ 以上であることが望ましい。より好ましくは $150\text{J}/\text{m}^2$ であり、さらに好ましくは、 $200\text{J}/\text{m}^2$ である。シャルピー衝撃値はJIS K7077記載の方法に準じて測定することができる。

[0083] また構造材として用いる場合には、引張強度が高いことが望まれる。プリプレグが一方向プリプレグであった場合、引張強度が $1000\text{MPa}$ 以上であることが好ましく、 $1300\text{MPa}$ 以上がより好ましく、 $1500\text{MPa}$ 以上が更に好ましい。引張強度はASTM D3039記載の方法に準じて測定することができる。

[0084] かかる方法で得られる繊維強化樹脂複合材料は、2mm以下の厚さで測定される難燃性がUL94規格による測定で、V-1以上であることが好ましく、V-0であることがより好ましい。また、電気・電子機器の筐体として用いられる場合、さらに薄い肉厚で使用される場合がある可能性を想定すれば、厚さ1.5mm以下で難燃性がV-1以上であることが好ましく、V-0であることがより好ましい。より好ましくは厚さ1.2mm以

下で、さらに好ましくは厚さ0.8mm以下で、特に好ましくは厚さ0.5mm以下で難燃性がV-1以上、とりわけV-0であることがよい。

[0085] ここで、V-0及びV-1の難燃性とは、UL-94規格 (Underwriters Laboratories Inc. で考案された米国燃焼試験法) において、燃焼時間やその状態、延焼の有無、滴下 (ドリップ) の有無やその滴下物の燃焼性などにより規定されているV-0及びV-1の条件を満たした難燃性を示す。

[0086] 本発明の一体化成形品は、その構成要素の一つとして、繊維強化複合材料板を有する。

[0087] 繊維強化複合材料板は、強化繊維とマトリックス樹脂組成物とからなる板状物である。

[0088] 強化繊維としては例えば、アルミニウム、黄銅、ステンレスなどの金属繊維や、ポリアクリロニトリル系、レーヨン系、リグニン系、ピッチ系の炭素繊維や、黒鉛繊維や、ガラスなどの絶縁性繊維や、アラミド、PBO、ポリフェニレンスルフィド、ポリエステル、アクリル、ナイロン、ポリエチレンなどの有機繊維や、シリコンカーバイド、シリコンナイトライドなどの無機繊維が挙げられる。また、これらの繊維に表面処理が施されているものであっても良い。表面処理としては、導電体として金属の被着処理のほかに、カップリング剤による処理、サイジング剤による処理、添加剤の付着処理などがある。また、これらの強化繊維は1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0089] 中でも、比強度、比剛性、軽量性や導電性のバランスの観点から炭素繊維、とりわけ安価なコストを実現できる点でポリアクリロニトリル系炭素繊維が好適に用いられる。

[0090] また、強化繊維の形態としては、平均長さが10mm以上のものが層状に積層され配置されているものが、強化繊維の補強効果を効率的に発現するうえで好ましい。強化繊維の層の形態としては、クロスや、フィラメント、ブレード、フィラメント束、紡績糸等を一方向にひきそろえた形態を好適に使用できる。一方向にひきそろえた形態の層を積層する場合には、その方向を層ごとにずらしながら積層することが積層体の強度の異方性を小さくする上で好ましい。また、これらの層の形態は、1種類を単独で使用しても2種類以上を併用してもよい。

- [0091] 得られる繊維強化複合材料の強度と弾性率は、強化繊維量に大きく依存する。つまり一定量の強化繊維を含有する場合、組み合わせるマトリックス樹脂の量を少なくするほど、繊維強化複合材料や最終製品の性能をほぼ一定に維持したままで、製品重量を軽量化することができる。このような目的のため、本発明におけるプリプレグおよび繊維強化複合材料全重量に対する強化繊維の含有量は30〜95重量%であることが好ましく、50〜90重量%であることがより好ましく、60〜90重量%が更に好ましい。強化繊維の含有量が30重量%未満の場合は、軽量化効果が十分でない場合があり、95重量%を超えると樹脂量が少ないため複合材料中にボイドが残存し、機械特性が低下する場合がある。
- [0092] また、前記マトリックス樹脂組成物は、少なくとも、熱硬化性樹脂を主として含む熱硬化性樹脂組成物層と熱可塑性樹脂を主として含む熱可塑性樹脂組成物層とを形成してなることが好ましい。
- [0093] 熱硬化性樹脂の使用は、力学特性、成型の容易性の観点からより好ましい。
- [0094] 本発明の繊維強化複合材料板を構成する熱硬化性樹脂としては、例えば、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、エポキシ、フェノール(レゾール型)、ユリア・メラミン、ポリイミド、ビスマレイミド、シアネートエステル等があり、これらの共重合体、変性体、および、これらの少なくとも2種をブレンドした樹脂がある。衝撃性向上のために、エラストマーもしくはゴム成分が添加されていても良い。特に、エポキシ樹脂は、成形品の力学特性の観点から好ましい。さらにエポキシ樹脂は、その優れた力学特性を発現するために主成分として含まれるのが好ましく、具体的には60重量%以上含まれることが好ましい。
- [0095] また難燃性を向上させる観点からは、熱硬化性樹脂はガラス転温度 $T_g$ が $T_{max}-T_g \leq 50$ であることが好ましい。ここで $T_{max}$ とは、アフターキュアをおこない、DSC評価による熱硬化性樹脂の残存発熱量が観測されない状態とした繊維強化複合材料板の熱硬化性樹脂のガラス転移温度のことである。アフターキュア条件としては、アフターキュア前に、対象とする繊維強化複合材料板の熱硬化性樹脂のガラス転移温度 $T_g$ を評価しておき、そのガラス転移温度 $T_g + 30$ の温度範囲内でおこなうことが好ましい。その温度範囲とすることで、熱硬化性樹脂の劣化や熱分解が生じることなく、 $T$



maxの評価が正しく行える。

- [0096]  $T_{\max} - T_g \leq 50$ とすることで、熱硬化性樹脂中の低分子量体を少なくし、分解ガス発生を抑えて難燃性を高めることができる。
- [0097] 熱可塑性樹脂組成物層は、これを介して別の部材と一体化することで、公知の接着剤を使用して接合するよりも強固な接合を得ることができる。
- [0098] 熱可塑性樹脂を主成分とする層に使用される熱可塑性樹脂としては例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリトリメチレンテレフタレート(PTT)、ポリエチレンナフタレート(PENP)、液晶ポリエステル等のポリエステルや、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリブチレン等のポリオレフィンや、スチレン系樹脂や、ポリオキシメチレン(POM)、ポリアミド(PA)、ポリカーボネート(PC)、ポリメチレンメタクリレート(PMMA)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリフェニレンエーテル(PPE)、変性PPE、ポリイミド(PI)、ポリアミドイミド(PAI)、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリスルホン(PSU)、変性PSU、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリケトン(PK)、ポリエーテルケトン(PEK)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルケトンケトン(PEKK)、ポリアリレート(PAR)、ポリエーテルニトリル(PEN)、フェノール系樹脂、フェノキシ樹脂、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂や、これらの共重合体、変性体、および2種類以上ブレンドした樹脂などであってもよい。なかでもポリアミド樹脂が力学特性に優れるため好ましい。
- [0099] また、耐衝撃性向上のために、他のエラストマーあるいはゴム成分を添加してもよい。また、用途等に応じ、本発明の目的を損なわない範囲で他の充填材や添加剤を含有しても良い。例えば、無機充填材、難燃剤、導電性付与剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、制振剤、抗菌剤、防虫剤、防臭剤、着色防止剤、熱安定剤、離型剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤、顔料、染料、発泡剤、制泡剤、カップリング剤などが挙げられる。
- [0100] 難燃剤としては、上記難燃剤(c)と同様の考え方で選択することができる。
- [0101] また、熱可塑性樹脂組成物層を構成する熱可塑性樹脂の溶解度パラメータ  $\delta$  (SP値) が9〜16であることが好ましく、より好ましくは10〜15、さらに好ましくは11〜14



である。溶解度パラメータ  $\delta$  (SP値)は、フェダーズ(Fedors)の方法により決定される25℃におけるポリマーの繰り返し単位の値を指す。当該方法は、上記非特許文献11に記載されている。溶解度パラメータ  $\delta$  (SP値)を上記範囲内とすることにより、熱可塑性樹脂の分子鎖の凝集力が大きく、熱可塑性樹脂組成物自体が容易には破壊しにくくなり、さらに強化繊維との親和性が高まることで強固な接着力を発現することができる。

- [0102] かかる溶解度パラメータ  $\delta$  を達成しうる熱可塑性樹脂としては例えば、アミド結合、エステル結合、ウレタン結合、エーテル結合、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、芳香環などの炭化水素骨格よりも極性の高い結合、官能基あるいは構造を持つものを挙げることができる。かかる熱可塑性樹脂組成物として、アミド結合、エステル結合、ウレタン結合、水酸基等を含むものとしては例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合系樹脂等が挙げられる。芳香環を含むものとしてはスチレン系樹脂やPPS系樹脂等が挙げられる。前記樹脂は、単体での使用だけでなく、これらの共重合体、変性体、およびこれらの少なくとも2種類をブレンドした樹脂等などでもよい。
- [0103] 熱硬化性樹脂組成物層と熱可塑性樹脂組成物層の分率としては、熱硬化性樹脂組成物層の重量分率が熱可塑性樹脂組成物層の重量分率よりも大きいことが、成形品の力学特性を高める上で好ましい。
- [0104] また、マトリックス樹脂組成物には、耐衝撃性向上のために、他のエラストマーあるいはゴム成分を添加してもよい。また、用途等に応じ、本発明の目的を損なわない範囲で他の充填材や添加剤を含有しても良い。例えば、無機充填材、導電性付与剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、制振剤、抗菌剤、防虫剤、防臭剤、着色防止剤、熱安定剤、離型剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤、顔料、染料、発泡剤、制泡剤、カップリング剤などが挙げられる。
- [0105] また、後述するように、強化繊維のうちの少なくとも一部の群は熱硬化性樹脂に埋没し、また他の少なくとも一部の群は熱可塑性樹脂を主成分とする層に埋没していることが好ましい。かかる態様により、強固な接合を得ることができる。
- [0106] また、熱可塑性樹脂を主成分とする層に埋没する強化繊維の群が存在する領域の

凹凸形状最大厚み $T_{pf}$ が $10\sim 100\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $20\sim 80\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $40\sim 60\ \mu\text{m}$ である。そうすることにより、より強固な接合を得ることができる。この最大厚み $T_{pf}$ は、熱可塑性樹脂を主成分とする層の厚さ方向において、熱可塑性樹脂を主成分とする層(図1中3)の表面(図1中4)からみて、熱可塑性樹脂を主成分とする層に埋没している強化繊維のうち最も表面に近いもの(図1中1-out)と、熱可塑性樹脂を主成分とする層の表面からの入り込み厚さが最も大きい部位において、熱可塑性樹脂を主成分とする層に埋没して・あるいは接している強化繊維のうち最も表面から離れたもの(図1中1-in)との厚さ方向の距離と定義される。 $T_{pf}$ は、最大で $100\ \mu\text{m}$ あれば、十分に強固な接合が得られる。また熱可塑性樹脂を主成分とする層は表面4から強化繊維1-outまでの距離 $T_{sur}$ が $10\sim 200\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましくは $20\sim 100\ \mu\text{m}$ である。この範囲にすることで、熱可塑性樹脂を主成分とする層が効果的に接着層として働くことができる。薄すぎる場合は接着力不足となり、厚すぎる場合は、容易に熱可塑性樹脂を主成分とする層が破壊してしまう。

[0107] また、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂を主成分とする層は、凹凸形状の界面を形成していることが好ましい。そうすることによって、両層の接触面積が増大し、強固に接着され、従って、熱可塑性樹脂を主成分とする層を介した接合も強固なものとなる。また、当該界面において、同一の繊維が熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂を主成分とする層との両層に埋没し、いわば串刺しの効果により接着界面が補強され、強固な接着を得ることができる。

[0108] 熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂を主成分とする層との界面の形態および $T_{pf}$ は、走査型電子顕微鏡(SEM)あるいは透過型電子顕微鏡(TEM)により観察することができる。観察する試験片は、繊維強化複合材料板から表層部分を切り出して薄片とする。試験片は、観察において熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂組を主成分とする層とのコントラストを調整するために、染色しても良い。

[0109] 繊維強化複合材料板に含まれる難燃剤(c)は、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリオクチルフォスフェート、ポリリン酸アンモニウム、ポリホスファゼン、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート

、ホスフィンオキシド、縮合リン酸エステル、ホスファフェナントレン系化合物、赤リンなどのリン系難燃剤、アルミン酸化カルシウム、酸化ジルコニウムなどの無機系難燃剤、メラミンシアヌレート、ポリリン酸メラミンなどの窒素系、シリコン系、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化スズなどの金属水酸化物系、フェノール系等の難燃剤が挙げられる

なかでも高温で焼却しなければ燃焼時にダイオキシンを発生する可能性があるため、非ハロゲン系難燃剤であることが好ましい。とりわけリン系、窒素系、シリコン系難燃剤が軽量性の面で好ましい。より好ましくは、難燃効果の高いリン系の難燃剤である。リン系難燃剤は繊維強化複合材料板に対して、リン原子濃度で0.2～15重量%であると難燃効果を十分に発現できるため好ましい。なかでも、リン原子含有量が大きい赤リンは添加量が少量でも効果的に働くため好ましい。

- [0110] 赤リンは、赤リンの表面を金属水酸化物および／または樹脂を用いて被覆し安定性を高めたものがより好適に用いられる。金属酸化物としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタン等が挙げられる。樹脂の種類、被覆の厚さについて特に限定はないが、樹脂としてはベース樹脂であるエポキシ樹脂との親和性が高いフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリメチルメタクリレート等が好ましい。また、被覆量は、赤リンに対して1重量%以上が好ましい。1重量%よりも少ない場合には、被覆効果が十分ではなく、高温での混練時などにホスフィンガスが発生する場合がある。かかる量は多いほど安定性という意味では好ましいが、難燃効果や繊維強化複合材料の軽量化という観点からは20重量%を超えないことが好ましい。
- [0111] また、粉体のリン化合物を用いる場合は平均粒径が0.1～70  $\mu\text{m}$ の範囲のものをを用いることが好ましい。これにより、エポキシ樹脂に対する分散性を向上させ、成形性、難燃性等のばらつきを小さくすることができることに加え、少量で効果的な難燃性を発現させることができる。より好ましくは、0.5～50  $\mu\text{m}$ が好ましい。なお、ここでいう平均粒径とは、体積平均を意味し、レーザー回折型の粒度分布測定装置によって測定することができる。
- [0112] またこれら難燃剤の含有量は、繊維強化複合材料板の力学特性と難燃性を両立する観点から、繊維強化複合材料板に占める割合が1～20重量%であることが好ま

しい。より好ましくは3〜12重量%である。

- [0113] また、繊維強化複合材料板の形態としては、内部にコア材を挟んだサンドイッチ構造が好ましい。そうすることにより、軽量性をより向上させることができる。コア材としては、フェノール系、ポリイミド系、PPS系等の発泡体が、難燃性、軽量性の点で好ましい。
- [0114] 本発明の繊維強化複合材料板は、UL-94に基づく難燃性が、その実質厚みの試験片でV-1またはV-0であることが重要であり、好ましくはV-0である。ここで「実質厚みの試験片で」とは、使用している繊維強化複合材料板の厚みを測定用サンプルの厚みとすることを意味する。難燃性がV-1またはV-0であることで、難燃性を要求される製品に適用できる。実質厚みは、好ましくは0.05〜2.0mmであり、薄肉・軽量の観点からより好ましくは0.1〜1.0mmであり、さらに好ましくは0.2〜0.8mmである。
- [0115] また、繊維強化複合材料板の密度としては、軽量性という点から1.8g/cm<sup>3</sup>以下が好ましく、より好ましくは1.7g/cm<sup>3</sup>以下、さらに好ましくは1.6g/cm<sup>3</sup>以下である。また強度の点からは、0.05g/cm<sup>3</sup>が現実的な下限である。
- [0116] また、繊維強化複合材料板は、曲げ弾性率が35GPa以上であることが好ましく、より好ましくは40GPa以上である。曲げ弾性率を35GPa以上とすることで、電気・電子機器用部材として実用に供しうる。また、繊維強化複合材料板の曲げ弾性率の上限には特に制限はないが、350GPa程度もあれば十分な場合が多い。その測定方法の更なる詳細は、実施例にて後述する。
- [0117] 本発明の電気・電子機器用部材を構成する繊維強化複合材料板は、UL-94に基づく難燃性が、1.6mm厚以下の試験片でV-1またはV-0であることが重要であり、好ましくはV-0である。ここで「1.6mm厚以下の試験片で」とは、測定対象の厚みが1.6mmを超える場合には、両面から均等に削り、すなわち厚み方向の中央部1.6mmを採取し、また測定対象の厚みが1.6mm以下の場合には、そのまま測定用サンプルとすることを意味する。難燃性がV-2であると、製品の難燃性の要求特性に適應出来ない場合がある。
- [0118] また、繊維強化複合材料板は、アドバンテスト法にて測定される周波数1GHzにお



ける電波シールド性が40dB以上であることが好ましく、より好ましくは45dB以上、さらに好ましくは50dB以上である。その測定方法の更なる詳細は、実施例にて後述する。

[0119] 本発明の一体化成形品は、上記繊維強化複合材料板にさらに別の部材が接合してなる。

[0120] 当該「別の部材(II)」としては例えば、アルミニウム、鉄、マグネシウム、チタンおよびこれらとの合金等の金属材料からなるものでもよいし、前記の繊維強化複合材料同士でもよいし、熱可塑性樹脂組成物からなるものでよい。

[0121] また、強化繊維で強化された熱可塑性樹脂組成物を「別の部材(II)」として用いると、金属材料を採用した場合には実現できない軽量性が得られるので好ましい。

[0122] 「別の部材(II)」に使用される熱可塑性樹脂としては例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリトリメチレンテレフタレート(PTT)、ポリエチレンナフタレート(PENP)、液晶ポリエステル等のポリエステルや、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリブチレン等のポリオレフィンや、スチレン系樹脂や、ポリオキシメチレン(POM)、ポリアミド(PA)、ポリカーボネート(PC)、ポリメチレンメタクリレート(PMMA)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリフェニレンエーテル(PPE)、変性PPE、ポリイミド(PI)、ポリアミドイミド(PAI)、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリスルホン(PSU)、変性PSU、ポリエーテルスルホン、ポリケトン(PK)、ポリエーテルケトン(PEK)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルケトンケトン(PEKK)、ポリアリレート(PAR)、ポリエーテルニトリル(PEN)、フェノール系樹脂、フェノキシ樹脂、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂や、これらの共重合体、変性体、および2種類以上ブレンドした樹脂などであってもよい。

[0123] また、耐衝撃性向上のために、他のエラストマーあるいはゴム成分を添加してもよい。また、用途等に応じ、本発明の目的を損なわない範囲で他の充填材や添加剤を含有しても良い。例えば、無機充填材、難燃剤、導電性付与剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、制振剤、抗菌剤、防虫剤、防臭剤、着色防止剤、熱安定剤、離型剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤、顔料、染料、発泡剤、制泡剤、カップリ



ング剤などが挙げられる。

[0124] 特に、難燃性を向上させるために、前記「別の部材(II)」の熱可塑性樹脂組成物には難燃剤を添加することが好ましい。難燃剤としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリオクチルフォスフェート、ポリリン酸アンモニウム、ポリホスファゼン、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ホスフィンオキシド、赤リンなどのリン系、アルミン酸化カルシウム、酸化ジルコニウムなどの無機系、メラミンシアヌレート、ポリリン酸メラミンなどの窒素系、シリコン系、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化スズなどの金属水酸化物系、フェノール系等の難燃剤が挙げられる。

[0125] 「別の部材(II)」は、例えば、より難燃性を高めるために、難燃性フィルムを用いて繊維強化複合材料板を被覆することや、他の部材との接着性をさらに高めるために接着フィルムを用いて被覆することなどがある。「別の部材(II)」を、一体化成形品とした際に、製品の内側など難燃性に直接影響のない場所に使用する場合は、第2の部材は難燃性を有していても、難燃性がなくても良いが、難燃性を有するものの方が好ましい。

[0126] 「別の部材(II)」が難燃性を有する場合は、UL-94規格における難燃性が、その実質厚みの試験片でV-1またはV-0であることが好ましい。より好ましくは0.1〜2.0mm厚の試験片でV-1またはV-0であることが、前述の繊維強化複合材料板と同様、好ましい。

[0127] 前記熱可塑性樹脂組成物は、力学特性、難燃性、力学特性のバランスから、強化繊維は5〜35重量%、ポリアミド樹脂は45〜94重量%、難燃剤は1〜20重量%であることが好ましい。

[0128] 本発明の一体化成形品は、前記繊維強化複合材と「別の部材(II)」とが熱可塑性樹脂組成物層を介して接合してなることが好ましい。当該熱可塑性樹脂組成物層を介して接合することにより、優れた一体性を得ることができる。

[0129] 当該接合部分の垂直接着強度が25℃において6MPa以上であることが好ましい。6MPa以上とすることで、一体化成形品の接合を強固なものとすることができる。垂直接着強度の上限に特に制限はないが、40MPaもあれば、本発明の用途に対し十分

、実用に供し得る。

[0130] さらに、本発明の繊維強化複合材料板が優れた接着強度を発現するために、繊維強化複合材料板同士を張り合わせたISO4587接着強度が25℃において6MPa以上であることが好ましい。6MPa以上とすることで、一体化成形品の接合を強固なものとすることができる。垂直接着強度の上限に特に制限はないが、40MPaもあれば、本発明の用途に対し十分、実用に供し得る。

[0131] 前記繊維強化複合材料板と「別の部材(II)」とを接合して一体化成形品を製造する手段としては、繊維強化複合材料における熱可塑性樹脂組成物層を構成する熱可塑性樹脂の融点以上のプロセス温度にて「別の部材(II)」を接着し、次いで冷却することにより繊維強化複合材と別の構造材とを接合する手法があげられる。熱可塑性樹脂を溶融させて接着させる手法としては例えば、熱溶着、振動溶着、超音波溶着、レーザー溶着、インサート射出成形、アウトサート射出成形を挙げることができる。

[0132] また、「別の部材(II)」が金属材料からなるものである場合には、接着の前処理として当該部材にプライマー処理を施しておくことも好ましい。

[0133] また、繊維強化複合材料板と「別の部材(II)」との一体化は、補助的に、嵌合や嵌め込み、ボルト、ネジなどの機械接合などを併用してなることも好ましい。

[0134] 本発明の一体化成形品の用途としては、強度、軽量性および難燃性が要求されるものに好適である。例えば、各種ギヤー、各種ケース、センサー、LEDランプ、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、半導体、ディスプレイ、FDDキャリッジ、シャーシ、HDD、MO、モーターブラッシュホルダー、ノートパソコン、携帯電話、デジタルスチルカメラ、PDA、ポータブルMD、などの電気・電子機器、情報機器、電子記憶メディア、音響装置などの筐体または部材である。この中で、電気・電子機器用筐体として特に好ましい。

## 実施例

[0135] 本発明のエポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび炭素繊維強化複合材料について、実施例で例を挙げて説明する。なお、各実施例の樹脂組成、得られた樹脂組成物

、プリプレグ、繊維強化複合材料の特性は、表1および表2にまとめて示す。

[0136] 1. エポキシ樹脂組成物、プリプレグ、炭素繊維強化複合材料の作製

(1) 使用原料

<エポキシ樹脂>

“エピコート”807(ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン(株)製)、“エピクロン”830(ビスフェノールF型エポキシ樹脂、大日本インキ化学工業(株)製)、“エピコート”825、“エピコート”828、“エピコート”834、“エピコート”1001、“エピコート”1002(以上、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン(株)製)、“エピコート”154(以上、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン(株)製)、“エピクロン”152(臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量360、臭素含有量47%、大日本インキ(株)製)、“エピコート”604(4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン(株)製)、“スミー”(登録商標)エポキシELM-434(4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂、住友化学工業(株)製)、“AER”(登録商標)XAC4151(イソシアネート変性エポキシ樹脂、旭化成(株)製)、“スミー”(登録商標)エポキシESCN-220F(クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、住友化学工業(株)製)、“アデカレジン”(登録商標)EPU-6(ウレタン変性エポキシ樹脂、旭電化(株)製)

<硬化剤>

DICY7(ジシアンジアミド、ジャパンエポキシレジン(株)製)、“アミキュア”PN-23(味の素ファインテクノ(株)製)、ADH-4S(アジピン酸ジヒドラジド、大塚化学(株)製)、“スミキュア”(登録商標)S(4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、住友化学工業(株)製)、TD2131(ノボラック型フェノール硬化剤、大日本インキ化学工業(株)製)、“PLYOPHEN”(登録商標)VH-4150(ビスフェノールA型ノボラック樹脂、大日本インキ化学工業(株)製)

<硬化促進剤>

DCMU-99(3, 4-ジクロロフェニル-1, 1-ジメチルウレア、保土谷化学工業(株)製)、“オミキュア”(登録商標)24(2, 4-トルエンビス(ジメチルウレア)、パイ・ティ・アイジャパン(株)製)、“オミキュア”(登録商標)52(4, 4'-メチレンビスビス(フェニル

ジメチルウレア)、パイ・ティ・アイジャパン(株)製)、2E4MZ(2-エチル-4-メチルイミダゾール、四国化成(株)製)

<熱可塑性樹脂>

“ビニレック”K(登録商標)(ポリビニルホルマール、チッソ(株)製)、“スミカエクセル”(登録商標)PES5003P(ポリエーテルスルホン、住友化学(株)製)、“Ultem”(登録商標)1000(ポリエーテルイミド)(ジェネラル・エレクトリック社製)

<表面被覆赤リン>

“ノーバレット”120(登録商標、平均粒径 $25\mu\text{m}$ 、リン含有量85%)、“ノーバエクセル”140(登録商標、平均粒径 $28\mu\text{m}$ 、リン含有量92%)、“ノーバエクセル”F5(登録商標、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 、リン含有量92%)、(以上、燐化学工業(株)製)

なお、表面被覆赤リンの平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-200A((株)島津製作所製)にて測定した。

[0137] <リン酸エステル>

CDP(クレジルジフェニルホスフェート、リン含有量9.1%、液状)、CR-733S(レゾルシノールジホスフェート、リン含有量10.9%、液状)(以上、大八化学工業(株)製)

<その他の難燃剤>

三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム(アルドリッチ社製)

<炭素繊維>

“トレカ”(登録商標)T700SC-12K-50C(引張強度4900MPa、引張弾性率235GPa、繊維比重1.80)

(3)エポキシ樹脂組成物の硬化物作製

エポキシ樹脂組成物を減圧下で脱泡した後、厚さ2mmのモールドに注型し、表1の硬化温度に予熱した熱風乾燥機中で加熱硬化した。熱電対をモールド中の樹脂に挿入しておき、その温度が硬化温度に到達後の保持した時間を硬化時間とした。

[0138] (4)プリプレグの作製

調製した樹脂組成物をリバースロールコータを用いて離型紙上に塗布して樹脂フィルムを作製した。樹脂フィルムの単位面積あたりの樹脂量は、 $25\text{g}/\text{m}^2$ とした。

[0139] 次に、単位面積あたりの繊維重量が $100\text{g}/\text{m}^2$ となるようにシート状に一方向に整列させた炭素繊維トレカ(登録商標)T700SC-12K-50C(東レ株式会社製、引張強度 $4900\text{MPa}$ 、引張弾性率 $230\text{GPa}$ )に樹脂フィルムを炭素繊維の両面から重ね、加熱加圧して樹脂組成物を含浸させ、一方向プリプレグを作製した。

[0140] (5)繊維強化複合材料板(積層板)の作製

A. (0/90/45)s積層板

一方向プリプレグを(0/90/45)sの構成で積層し、加熱プレスを用いて圧力 $0.6\text{MPa}$ で加熱加圧して厚さ約 $0.6\text{mm}$ の炭素繊維強化樹脂複合材料板を得た。温度・時間は表1に示した。

[0141] B. (0/90)s積層板

一方向プリプレグを(0/90)sの構成で積層し、加熱プレスを用いて圧力 $0.6\text{MPa}$ で加熱加圧して厚さ約 $0.4\text{mm}$ の炭素繊維強化樹脂複合材料を得た。温度・時間は表1に示した。

[0142] C. (0/0)積層板

一方向プリプレグを(0/0)の構成で積層し、加熱プレスを用いて圧力 $0.6\text{MPa}$ で加熱加圧して厚さ約 $0.2\text{mm}$ の炭素繊維強化樹脂複合材料を得た。温度・時間は表1に示した。

[0143] D. 一方向積層板

一方向プリプレグを方向を揃えて積層し、加熱プレスを用いて圧力 $0.6\text{MPa}$ で加熱加圧し、厚さ $1\text{mm}$ 、 $3\text{mm}$ の一方向繊維強化複合材料板(積層板)をそれぞれ作製した。温度・時間は表1に示した。

[0144] 2. 特性評価

(1)比重

JIS 7112記載の方法に基づき、 $25^\circ\text{C}$ で水中置換法によりエポキシ樹脂組成物の硬化物および積層板の比重を測定した。

[0145] (2)繊維体積分率

積層板、炭素繊維、エポキシ樹脂組成物の硬化物の比重から求めた。炭素繊維の比重は $1.80$ とした。



[0146] (3) ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>)

JIS K7121記載の方法に基づき、Pyris 1 DSC (パーキンエルマー・インスツルメント社製示差走査熱量計) を用いて (0/90/45) s 積層板のガラス転移温度 (以下 T<sub>g</sub> と省略する) を測定した。昇温速度は 10°C/分とし、DSC 曲線が階段状変化を示す部分について中間点をガラス転移温度とした。

[0147] (4) 難燃性

UL94規格に基づき、垂直燃焼試験により難燃性を評価した。

[0148] (0/90/45) s、(0/90) s 積層板、(0/0) 積層板のそれぞれの 45° 方向が長さ方向になるように幅 12.7 ± 0.1 mm、長さ 127 ± 1 mm の試験片 5 本を切り出した。バーナーの炎の高さを 19 mm に調節し、垂直に保持した試験片中央下端を炎に 10 秒間さらした後、炎から離し燃焼時間を記録した。消炎後は、ただちにバーナー炎を更に 10 秒間当てて炎から離し燃焼時間を計測した。有炎滴下物 (ドリップ) がなく、1 回目、2 回目とも消火までの時間が 10 秒以内、かつ 5 本の試験片に 10 回接炎した後の燃焼時間の合計が 50 秒以内ならば V-0、燃焼時間が 30 秒以内かつ 5 本の試験片に 10 回接炎した後の燃焼時間の合計が 250 秒以内であれば V-1 と判定した。また、V-1 と同じ燃焼時間でも有炎滴下物がある場合は V-2、燃焼時間がそれより長い場合、あるいは試験片保持部まで燃焼した場合は不合格と判定した。

[0149] (5) 引張試験

ASTM D3039記載の方法に準じて行った。

[0150] 1 ± 0.05 mm 厚の一方向積層板の両面に長さ 56 mm、厚さ 1.5 mm のガラスタブを接着した後、幅 12.7 ± 0.1 mm、長さ 250 ± 5 mm の試験片を切り出し、引張速度 2.0 mm/分で試験し、0° 引張強度を測定した。測定数は n = 6 とし、平均値を 0° 引張強度とした。

[0151] (6) シャルピー衝撃試験

JIS K7077記載の方法に準じて行った。3 ± 0.2 mm 厚の一方向積層板から、0° 方向が長さ方向になるように幅 10 ± 0.2 mm、長さ 80 ± 1 mm の試験片を切り出し、試験片支持台間の距離 60 mm、ハンマーの回転軸まわりのモーメント 300 kgf・cm、持上角度 134.5° として試験片中央に衝撃を与え、試験片破断後のハンマーの

振り上がり角度からシャルピー衝撃値を求めた。なお、シャルピー衝撃試験機としては米倉製作所株式会社製シャルピー衝撃試験機を用いた。

[0152] (7) 樹脂組成物硬化性評価

150℃に加熱したプレスの上に内径31.7mm、厚さ3.3mmのポリテトラフルオロエチレン製Oリング(バイトン(登録商標)Oリング、デュポン社製)を置いて、Oリングの中に樹脂組成物を1.5ml注入した後、プレスを下ろして加圧硬化させた。10分及び30分後にプレスを上げた際、樹脂硬化物を変形させることなく取り出せた場合に○、変形した場合に×とした。

(8) タック性評価

プリプレグのタック性を触感により評価した。タックが適切であり非常に扱いやすい場合に○○、タックがやや多め、あるいはやや少なめではあるが取扱いには支障のない場合に○、タックが多すぎ、あるいは少なすぎて取扱いづらい場合を×とした。

[0153] [実施例1]

表1に示す原料を下に示す手順でニーダーで混合し、ポリビニルホルマールが均一に溶解したエポキシ樹脂組成物を得た。表1中の樹脂組成の数字は重量部を表す(以下同じ)。

[0154] (a) 各エポキシ樹脂原料とポリビニルホルマールとを150～190℃に加熱しながら1～3時間攪拌し、ポリビニルホルマールを均一に溶解する。

[0155] (b) 樹脂温度を90℃～110℃まで降温し、リン化合物を加えて20～40分間攪拌する。

[0156] (c) 樹脂温度を55～65℃まで降温し、ジシアンジアミド、および3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレアを加え、該温度で30～40分間混練後、ニーダー中から取り出して樹脂組成物を得る。

[0157] この樹脂組成物について、前記した方法に従い、60℃における樹脂粘度を測定し、ところ145Pa・sであり、成形性を評価したところ、150℃において30分間で硬化可能であった。

[0158] また、この樹脂組成物を用い、前記した方法に従い樹脂硬化物の板を作製し、比重を測定したところ1.25であった。

[0159] また、この樹脂組成物を用いて前記した方法によりプリプレグを作製したところ、適切なタック性を示した。

[0160] さらに、このプリプレグを用いて前記した方法により繊維強化複合材料板を作製した。かかる繊維強化複合材料板の特性を表1に示す。難燃性は積層板厚み約0.6 mmの試験片においてV-0を達成し十分な難燃性を得、ガラス転移温度は140℃程度で十分に高く、比重は1.57であった。また、0° 引張強度とシャルピー衝撃値等の機械特性は良好であった。

[0161] [実施例2～5]

赤リン難燃剤“ノーバレット”120の量を3重量部から6重量部、10重量部、15重量部、2重量部に変更した以外は実施例1と同様にエポキシ樹脂組成物を調製した。得られたエポキシ樹脂組成物の特性を評価したところ、樹脂組成物の粘度、樹脂硬化物の比重にほとんど違いはなかった。また、樹脂組成物の硬化性はいずれも実施例1と同程度であった。プリプレグのタック性は、15部入れた場合以外はいずれも適正であり、15部入れた場合も、若干不足気味であるものの、取扱いは支障のない程度であった。

[0162] 前記方法でプリプレグおよび繊維強化複合材料板を作製した。得られた繊維強化複合材料板の難燃性は、積層板厚み約0.6mmの試験片において、実施例2～4はV-0、実施例5はV-1を達成し、その他の複合材料特性も実施例1同様良好であった。

[0163] [比較例1]

赤リン難燃剤“ノーバレット”120を30重量部加えた以外は、実施例1と同じ方法で樹脂調製を行い、樹脂粘度及び樹脂硬化物の比重を評価したところ、いずれの値も実施例1に比べて上昇した。また、上記の方法でプリプレグを作製したところ、タック性は不足し、取扱いづらいものであった。また、得られたプリプレグを用いて上記の方法で複合材料特性を評価したところ、0° 引張強度とシャルピー衝撃値等の機械特性も低下した。

[0164] [比較例2～3]

赤リン難燃剤“ノーバレット”120を加えない、もしくは0.2部加えた以外は、実施例

1と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、および繊維強化複合材料板を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、いずれの厚みの積層板においても難燃評価が不合格であった。

[0165] [実施例6〜7]

硬化促進剤としてDCMUに代えてオミキュア24を用いた以外は、実施例1と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、および繊維強化複合材料を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、得られた樹脂組成物は150℃において3分で硬化可能であり、複合材料の機械特性は実施例1〜4と同様に良好のものが得られた。また、難燃性については積層板厚み約0.6mmの試験片に加え、積層板厚み約0.4mm、約0.2mmの試験片においてもV-0を達成できた。

[0166] [比較例4〜6]

リン化合物を加えない以外は、実施例11、12、13と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、および繊維強化複合材料板を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、難燃評価が不合格であった。

[0167] [実施例8〜9]

赤リン難燃剤“ノーバレッド”120に代わり“ノーバエクセル”F5を用いた以外は実施例6、7と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、および繊維強化複合材料板を作製した。前記方法で特性の評価を行ったところ、難燃性は積層板厚み約0.6mmの試験片に加え、積層板厚み約0.4mm、約0.2mmの試験片においてもV-0を達成し、機械特性は実施例6、7と同等のものが得られた。

[0168] [実施例10〜11]

赤リン難燃剤として、“ノーバエクセル”140を用いた以外は実施例6、7と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、および繊維強化複合材料板を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、難燃性は積層板厚み約0.6mmの試験片に加え、積層板厚み約0.4mm、約0.2mmの試験片においてもV-0を達成し、機械特性は実施例6、7と同等の良好なものが得られた。

[0169] [実施例12]

エポキシ樹脂の組成を表1に示すように変更し、硬化促進剤として“オミキュア”24、



リン化合物として赤リン難燃剤“ノーバエクセル”140を3部添加した以外は実施例1と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、および繊維強化複合材料板を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、0° 引張強度及びシャルピー衝撃値は実施例1に比べ高い値を示した。また、難燃性は積層板厚み約0.6mmの試験片に加え、積層板厚み約0.4mm、約0.2mmの試験片においてもV-0を達成し、良好なものが得られた。

[表1]

[illegible]

(樹脂組成の数字は重量部を表す)

[0170] [实施例13]

エポキシ樹脂組成物の組成を表2に示すように変更した以外は実施例1と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、および繊維強化複合材料板を作製した。前記方法で各特性の評価評価を行ったところ、0° 引張強度及びシャルピー衝撃値は実施例1に

比べ高い値を示し、その他の特性は実施例1と同等の良好なものが得られた。

[0171] [実施例14]

リン化合物として赤リン難燃剤“ノーバレット”120に代えてCDP(クレジルジフェニルホスフェート)を表2の配合比で用いた以外は実施例1と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料板を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、プリプレグのタックが若干多めであるが取り扱いに支障のない程度であり、複合材料のTg及びシャルピー衝撃値が若干低下した以外は実施例1と同等のものが得られた。難燃性は積層板厚み約0.6mmでV-0、積層板厚み約0.4mmでV-1であった。

[0172] [実施例15]

リン化合物として赤リン難燃剤“ノーバレット”120に代えてCR-733S(レゾルシノールジホスフェート)を表2の配合比で用いた以外は実施例1と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料板を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、複合材料のTg及びシャルピー衝撃値が若干低下した以外は実施例1と同等のものが得られた。難燃性は積層板厚み約0.6mmでV-0、積層板厚み約0.4mmでV-1であった。

[0173] [実施例16]

エポキシ樹脂の組成を表2に示すように変更した以外は実施例2と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料板を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、樹脂組成物の粘度が850Pa・sと高く、得られたプリプレグのタック性はやや少な目であるが取り扱いに支障のないレベルであった。複合材料特性は、実施例2に比べて0° 引張強度及びシャルピー衝撃値が若干低い値を示したものの、難燃性は積層板厚み約0.6mmでV-0、積層板厚み約0.4mmでV-1であった。

[0174] [実施例17]

エポキシ樹脂の組成を表2に示すように変更し、リン化合物として赤リン難燃剤“ノーバエクセル”140を6部添加した以外は実施例1と同じ方法で評価を行ったところ、樹脂組成物の粘度が1.6Pa・sと低くなり、得られたプリプレグには樹脂の沈み込みが見られ、タックはやや少な目であったが取り扱い可能なレベルであった。複合材料

特性は、実施例2に比べて0° 引張強度及びシャルピー衝撃値が若干低い値を示したものの、難燃性は積層板厚み約0.6mmでV-0、積層板厚み約0.4mmでV-1であった。

[表2]



表2	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
エポキシ樹脂(構成要素[A])									
"エポコート"807	20	20	20	35	20	20	20	20	20
"エポコート"828	20	20	20	10	20	20	20	20	20
"エポコート"834	25	25	25	35	25	25	25	25	25
"エポコート"1001	35	35	35	20	35	35	35	35	35
"エポコート"1004AF									
"エポコート"154									
"エポコート"604									
"AER"XAC4151									
アミン系硬化剤(構成要素[B])									
Dic7	4	4	4	4	4	4	4	4	4
リン化合物(構成要素[C])									
"ノーバレット"120									
"ノーバエクセル"140									
"ノーバエクセル"F5									
CDP									
CR-733S									
硬化促進剤(構成要素[D])									
DCMU-99									
"オミキユア"24	5	5	5	5	5	5	5	5	5
"オミキユア"52									
熱可塑性樹脂									
臭素系難燃剤									
難燃助剤									
その他難燃剤									
樹脂組成物中のリン含量(重量%)									
樹脂粘度(Pa・s, 60°C)	4.6	2.4	4.6	2.4	2.3	2.2	2	4.6	4.6
プリプレグのタック性(○:良好, ○○:支障なし, ×:支障あり)	○	○	○	○	○	○	○	○	○
樹脂硬化条件及び複合材料成形条件	150°C 3分	150°C 3分	150°C 3分	150°C 3分	150°C 3分	150°C 3分	150°C 3分	150°C 3分	150°C 3分
樹脂硬化板特性	比重 1.257	1.242	1.256	1.234	1.239	1.215	1.23	1.259	1.256
	硬化性 150°C10分硬化 150°C30分硬化	○	○	○	○	○	○	○	○
複合材料特性	Tg(°C)	139	139	118	131	137	139	140	140
積層構成:(0/45/90)s	比重	1.586	1.568	1.574	1.577	1.565	1.569	1.584	1.582
	繊維体積分率(%)	60.5	58.5	60	60.3	59.8	59.5	60	60
	積層板厚み(mm)	0.63	0.61	0.6	0.6	0.6	0.6	0.63	0.63
	難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
複合材料特性	積層板厚み(mm)	0.42	0.41	0.39	0.4	0.4	0.39	0.42	0.41
積層構成:(0/90)s	難燃性	V-0	V-0	V-0	不合格	V-1	V-1	V-1	V-1
複合材料特性	積層板厚み(mm)	0.21	0.2	0.19	0.2	0.2	0.2	0.21	0.21
積層構成:(0/0)	難燃性	V-0	V-0	V-0	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格
複合材料特性	0°引張強度(MPa)	2580	2590	2700	2690	2480	2510	2370	2310
積層構成:一方向	シャルピー衝撃値(kJ/m <sup>2</sup> )	274	280	430	415	230	233	225	231

(樹脂組成の数字は重量部を表す)

[0175] [比較例7]

赤リン難燃剤“ノーバレット”120に代わり酸化マグネシウムを30重量部添加した以

外は実施例1と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料板を作製した。前記方法で各特性を評価したところ、プリプレグのタック性は不足し、難燃性は積層板厚み約0.6mmでもV-2と不十分で、それ以外の厚みでは不合格であった。しかも樹脂硬化物の比重が1.43、複合材料の比重は1.65と大きかった。また、0°引張強度およびシャルピー衝撃値は実施例1に比較し低いものであった。

[0176] [比較例8]

赤リン難燃剤“ノーバレット”120を三酸化アンチモンに、“エピコート”1001の一部を、臭素化エポキシ樹脂である“エピクロン”152に置き換え、実施例1と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料板を作製した。前記方法で各特性を評価したところ、0°曲げ弾性率等の機械特性は同等で、難燃性は積層板厚み約0.6mmでV-0、積層板厚み約0.4mmでV-1であったものの、60℃における樹脂粘度が実施例14に近い値であるにもかかわらず、プリプレグのタック性が過剰で取り扱いにくいレベルであった。また、樹脂硬化物の比重は1.37、複合材料の比重は1.63と大きいものであった。

[表3]

表3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
エポキシ樹脂(構成要素[A])	"エポコート"807	20	20	20	35	50	20	20
	"エポコート"828	20	20	20	10	50	20	10
	"エポコート"834	20	20	20	35	20	25	5
	"エポコート"1001	25	25	25	20			
	"エポコート"1004AF	35	35	35			35	35
アミン系硬化剤(構成要素[B])	"エポコート"154							
	"エポコート"604							
	"AFR"XAC4151	4	4	4	4	30	4	4
	Dicy7	30	0.2					
	"ノーバレット"120							
リン化合物(構成要素[C])	"ノーバエクスセル"140							
	"ノーバエクスセル"F5							
	ODP							
	OR-733S	5	5	5	5	4	5	5
	DCMU-99							
硬化促進剤(構成要素[D])	"オミキュア"24				5			
	"オミキュア"52							
	"ビニレック"K	5	5	5	5	5	5	5
	"エポクロン"152							30
	三酸化アンチモン							10
熱可塑性樹脂	酸化マグネシウム						30	
		17	0.1	0	0	0	0	0
		350	140	139	135	190	325	92
		×(不足)	○	○	○	○	×(不足)	×(過剰)
		150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃
樹脂組成物中のリン含量(重量%)		30分	30分	30分	3分	30分	30分	30分
		1.33	1.22	1.231	1.226	1.239	1.427	1.402
		硬化性	硬化性	硬化性	硬化性	硬化性	硬化性	硬化性
		150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃
		10分硬化	10分硬化	10分硬化	10分硬化	10分硬化	10分硬化	10分硬化
樹脂組成物の特性		141	140	140	140	131	140	146
		1.61	1.571	1.57	1.57	1.576	1.652	1.643
		59.6	60.5	59.5	60	60	60.2	60.5
		0.62	0.59	0.63	0.61	0.61	0.6	0.62
		V-0	不適合	不適合	不適合	不適合	V-2	V-0
複合材料特性		0.42	0.39	0.42	0.41	0.4	0.4	0.41
		V-1	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	V-1
		0.21	0.19	0.22	0.21	0.21	0.2	0.21
		V-1	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合	不適合
		1990	2590	2580	2570	2700	1910	2550
樹脂組成物の特性		223	265	260	279	413	220	260
		シャルピー一衝撃値(kJ/m <sup>2</sup> )						

[0177] [実施例18]

表4に示す樹脂組成物に変更し、硬化剤を投入する温度を55℃とした以外は実施例1と同じ方法で樹脂組成物を調製したところ、得られた樹脂組成物の60℃における粘度は63Pa・sであった。また、樹脂組成物を80℃で2時間硬化して得られた樹脂

硬化物の比重は1.25であった。この樹脂組成物を用いて前記した方法でプリプレグを作製したところ、若干タック性が強いものの取扱いに問題のないタック性を示した。プリプレグを積層し80℃で2時間成形して得られた複合材料板の特性は、難燃性はV-0を達成し十分な難燃性を得、ガラス転移温度は83℃、比重は1.58であった。また、0° 引張強度とシャルピー衝撃値等の機械特性は良好であった。

[0178] [実施例19]

エポキシ樹脂を表4に示したように変更し、アミキュア”PN-23を添加して攪拌した後にさらにアミン系硬化剤としてアジピン酸ジヒドРАЗドを添加して15分間攪拌した以外は実施例18と同じ方法で樹脂組成物を調製した。かかる樹脂組成物を110℃で10分間硬化させて得られた樹脂硬化物の比重は1.25であった。この樹脂組成物を用いてプリプレグを作製したところ、タック性は若干多めであったが取り扱いに支障のないレベルであった。であった。プリプレグを積層し110℃で10分間成形して得られた複合材料の特性を評価したところ、Tgが105℃であった以外は実施例18と同等であった。

[0179] [比較例9-10]

赤リン難燃剤“ノーバレット”120を加えない以外は、実施例18及び19と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料板を作製した。各特性を評価したところ、難燃評価が不合格であった。

[0180] [実施例20]

アミン系硬化剤としてスミキュアS、熱可塑性樹脂として“スミカエクセル”PES5003Pを用い、表4に示す組成とした以外は実施例1と同じ方法で組成樹脂を調製したところ、得られた樹脂組成物の60℃における粘度は245Pa・sであった。また、樹脂組成物を180℃で2時間硬化して得られた樹脂硬化物の比重は1.29であった。この樹脂組成物を用いて前記方法でプリプレグを作製したところ、適正なタック性を示した。プリプレグを積層し180℃で2時間成形して得られた複合材料板の特性を評価したところ、難燃性はV-0を達成し十分な難燃性を得、Tgは203℃で、比重は1.59であった。また、0° 引張強度とシャルピー衝撃値等の機械特性は良好であった。

[0181] [実施例21]



アミン系硬化剤としてスミキュアS、熱可塑性樹脂として“Ultem”1000を用い、表4の組成比とした以外は実施例1と同じ方法で組成樹脂を調製したところ、得られた樹脂組成物の60℃における粘度は433Pa・sであった。また、かかる樹脂組成物を125℃で2時間硬化して得られた樹脂硬化物の比重は1.25であった。この樹脂組成物を用いてプリプレグを作製したところ、適正なタック性を示した。プリプレグを積層し125℃で2時間成形して得られた複合材料板の特性を評価したところ、難燃性はV-0を達成し十分な難燃性を得、ガラス転移温度は130℃で、比重は1.58であった。また、0°引張強度とシャルピー衝撃値等の機械特性は良好であった。

[0182] [比較例11]

赤リン難燃剤“ノーバレット”120を加えない以外は、実施例20と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料板を作製した。前記方法で各特性を評価したところ、難燃評価が不合格であった。

[0183] [比較例12]

表4に示す樹脂組成比に変更し、アミン系硬化剤の代わりにビスフェノールA型ノボラック樹脂“PLYOPHEN”VH-4150を用い、これを赤リンと同時に投入した以外は、実施例1と同じ方法で樹脂調製を行った。得られた樹脂組成物の60℃における粘度は1250Pa・sであり、非常に高いものとなった。このためこの樹脂組成物を用いて樹脂フィルムを作製できず、従ってプリプレグ作製ができなかった。樹脂硬化板特性は、比重が1.40と高いものであった。

[表4]

表4	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	比較例12
エポキシ樹脂(構成要素[A])					
	"エポコート"807				
	"エポコート"825		20		
	"エポコート"830		20		
	"エポコート"828	100		10	20
	"エポコート"834				60
	"エポコート"1001			40	
	"エポコート"1002			30	
	"アデカレジン"EPU-6			20	
	"エポコート"604		60		
	"スミーエポキシ"ELM434				
	"エポコート"154				
	"スミーエポキシ"ESCN-220F				
アミン系硬化剤(構成要素[B])	Dicy7				20
	"スキュア" S				
	"アミキュア"PN-23	10	46	10	
	ADH-S	23			
リン化合物(構成要素[C])	"ノーバレット"120	4	4	1.5	2
構成要素[B]以外の硬化剤					35
硬化促進剤(構成要素[D])	DCMU-99			3	
	2E4MZ				0.04
熱可塑性樹脂	"ビニレック"K	10			
	"スミカエクスル" PES5003P		17		
	"Ultem"1000			5	
その他難燃剤	水酸化アルミニウム				85
樹脂組成物中のリン含量(重量%)		2.8	2.3	2	1.1
樹脂粘度(Pa・s、60℃)		63	49	245	433
プリプレグのタック性(○:良好、○取扱い支障なし、×:支障あり)		○(多)	○(多)	○	○
樹脂硬化条件及び複合材料形成条件	硬化及び成形温度	80℃	110℃	180℃	125℃
	硬化及び成形時間	2h	10分	2h	2h
樹脂硬化板特性	比重	1.246	1.249	1.29	1.245
複合材料特性	Tg(℃)	83	105	203	130
積層構成:(0/45/90)s	比重	1.578	1.574	1.593	1.579
	繊維体積分率(%)	60	59	59.5	60.1
	積層板厚み(mm)	0.62	0.61	0.61	0.62
	難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0
複合材料特性	0°引張強度(MPa)	2580	2590	2600	2530
積層構成:一方向	シャルピー衝撃値(kJ/m <sup>2</sup> )	265	273	270	380

(樹脂組成の数字は重量部を表す)

[0184] [比較例13]

樹脂組成物の組成を表5に示すものに変更した以外は、実施例1と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料板を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、複合材料の難燃性はV-0を達成するものの、樹脂硬化物及び複合材料の比重は大きく、プリプレグのタックは不足ぎみであった。また、引張強度やシャルピー衝撃値は低かった。

[0185] [比較例14]

ノボラック型フェノール硬化剤TD2131をエポキシ樹脂に溶融・攪拌した後、60℃付近でリン化合物としてクレジルジフェニルホスフェート、硬化促進剤として2E4MZを添加して30分間混練して、樹脂組成物を調製したところ、得られた樹脂組成物の60℃における粘度は1050Pa・sであり、非常に高いものとなった。この樹脂組成物を用いてプリプレグを作製したところ、プリプレグの表面はがさがさでタック性が全くなく、取り扱いに支障をきたすレベルであった。プリプレグを積層し180℃で3時間成形して得られた複合材料板の特性は、表5に示す通りであり、難燃性はV-0を達成し、ガラス転移温度は130℃で、比重は1.57であったが、複合材料中にボイドが多く、0°引張強度とシャルピー衝撃値は低かった。

[表5]

表5	比較例9	比較例10	比較例11	比較例13	比較例14
エポキシ樹脂(構成要素[A])					100
			20		
	60	100	20		
				10	
					40
				30	
				20	
			60		
アミン系硬化剤(構成要素[B])	40				
		10	46	10	
		23			
リン化合物(構成要素[C])					20
構成要素[B]以外の硬化剤					60
硬化促進剤(構成要素[D])					
				3	0.1
熱可塑性樹脂					
	10	10	17	5	
その他難燃剤				20	
樹脂組成物中のリン含量(重量%)	0	0	0	0	1
樹脂粘度(Pa・s, 60℃)	58	47	238	476	1090
プリプレグのタック性(○:良好, ○取扱い支障なし, x:支障あり)	○(多)	○(多)	○○	○(少)	x(少)
樹脂硬化条件及び複合材料形成条件	80℃	110℃	180℃	125℃	180℃
硬化及び成形時間	2h	10分	2h	2h	3h
比重	1.226	1.223	1.275	1.375	1.23
樹脂硬化板特性					
複合材料特性					
積層構成:(0/45/90)s	82	104	202	132	203
Tg(℃)	1.568	1.567	1.59	1.632	1.569
比重	59.5	59.7	60	60.5	59.5
繊維体積分率(%)	0.59	0.62	0.6	0.63	0.64
積層板厚み(mm)	不合格	不合格	不合格	V-0	V-0
難燃性					
0°引張強度(MPa)	2570	2580	2620	2050	1860
シャルピー衝撃値(kJ/m <sup>2</sup> )	267	273	269	224	195
複合材料特性					
積層構成:一方向					
(樹脂組成の数字は重量部を表す)					

- [0186] 次に、下記実施例22〜28、比較例15、16で用いた評価・測定方法を示す。
- [0187] (1)溶解度パラメータ  $\delta$  (SP値)  
求める化合物の構造式において、原子および原子団の蒸発エネルギーとモル体積のデータより次式により決定した。
- [0188] 
$$\delta = (\sum \Delta e_i / \sum \Delta v_i)^{1/2}$$

ただし、式中、 $\Delta e_i$ および $\Delta v_i$ は、それぞれ原子または原子団の蒸発エネルギーおよびモル体積を表す。



[0189] 尚、求める化合物の構造式はIR、NMR、マススペクトルなどの通常の構造分析手法を用いて決定することができる。

[0190] (2)マトリックス樹脂組成物中のリン原子含有量

燃焼法—比色法にて測定した。すなわち、繊維強化複合材料板を燃焼させ、生成するガスをオルトリン酸や各種縮合リン酸の形で純水に吸収させた後、その液中に含まれる各種縮合リン酸を酸化処理してオルトリン酸とし、比色法にて定量した。比色用試薬には、リンバナドモリブデン酸を採用した。

[0191] (3) Tpf

繊維強化複合材料板の断面をTEMにて観察し、前述の定義に従い測定した。

[0192] (4) 密度

JIS K 7112に記載の方法に基づき、25℃で水中置換法により強化繊維複合材料板の密度を測定した。

[0193] (5) 曲げ弾性率

ASTM D790に準拠して評価した。繊維強化複合材板の略平面部から、繊維強化複合材料の表面層の繊維配向方向を長手方向として、0度、45度、90度、135度の異なる角度において切り出した4本の試験片を用意した。試験片の切り出し位置は、リブ部、ヒンジ部、凹凸部などの形状が意図的に付されている部分は極力避け、上記部位を含む場合は、これらを切削除去して試験に供した。これらの試験片において得られる曲げ弾性率の内の最大値を、ここで云う曲げ弾性率として採用した。

[0194] (6) 難燃性

UL-94規格に基づき、垂直燃焼試験により難燃性を評価した。成形した繊維強化複合材料板から、幅 $12.7 \pm 0.1$ mm、長さ $127 \pm 1$ mmの試験片を5本切り出した。切り出し方向は繊維強化複合材料板の表面層の繊維配向方向を長手方向とした。厚みの扱いについては前述のとおりであるが、各実施例・比較例においてはいずれも測定対象の厚みが1.6mm以下であったため、そのままの厚みで測定を行った。バーナーの、黄色のチップのない青色炎の高さを19.5mm(3/4inch)に調節し、垂直に保持した試験片下端の中央部を炎に10秒間さらした後、炎から離し消炎までの時間を記録した。消炎後は、1回目と同様に2回目の炎を10秒間当て、再び炎か

ら離し燃焼時間を計測し、燃焼の状況から難燃性の格付けを次のように行った。

[0195] V-0: 5本の試験片に2回ずつ接炎した計10回の接炎後の消炎までの時間の合計が50秒以内であり、それぞれの接炎後の消炎までの時間が10秒以内であり、かつ有炎滴下物(ドリップ)がない。

[0196] V-1: 上記V-0には及ばないものの、5本の試験片に2回ずつ接炎した計10回の接炎後の消炎までの時間の合計が250秒以内であり、それぞれの接炎後の消炎までの時間が30秒以内であり、かつ有炎滴下物(ドリップ)がない。

[0197] V-2: 5本の試験片に2回ずつ接炎した計10回の接炎後の消炎までの時間の合計が250秒以内であり、それぞれの接炎後の消炎までの時間が30秒以内であるが、有炎滴下物(ドリップ)がある。

[0198] OUT: 5本の試験片に2回ずつ接炎した計10回の接炎後の消炎までの時間の合計が250秒を超えるか、いずれかの接炎後の消炎までの時間が30秒を超えるか、または試験片保持部まで燃焼する。

[0199] すなわち難燃性の序列は、 $V-0 > V-1 > V-2 > OUT$ の順である。

[0200] 「別の部材(II)」についても、同様にして行った。

[0201] (7)電磁波シールド性

アドバンテスト法にて評価を行った。繊維強化複合材料板から120mm×120mmの平板を切出して試験片とした。評価にあたり、試験片を絶乾状態(水分率0.1%以下)とし、四辺に導電性ペースト(藤倉化成(株)製ドータイト)を塗布し、十分に導電性ペーストを乾燥させた。

[0202] シールドボックス中に試験片をはさみこんで、スペクトラムアナライザーにて周波数1GHzでの電波シールド性(単位: dB)を測定し、電磁波シールド性とした。当該数値が高いほど、電磁波シールド性に優れていることを表している。

[0203] (8)垂直接着強度

一体化成形品から、繊維強化複合材板と「別の部材(II)」が接合している部分より、垂直接着強度評価サンプル(図3)を10mm×10mmの大きさに切り出した。

[0204] 次いでサンプルを測定装置の治具(図4中9a、9b)に固定した。測定装置としては“インストロン”(登録商標)5565型万能材料試験機(インストロン・ジャパン(株)製)を

使用した。尚、試料の固定は、成形品がインストロンのチャックに把持できるものはそのままチャックに挟み引張試験を行うが、把持できないものは成形体に接着剤(スリーボンド1782、株式会社スリーボンド製)を塗布し、 $23 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $50 \pm 5\%\text{RH}$ で4時間放置して治具と接着させてもよい。

[0205] 引張試験は、雰囲気温度が調節可能な試験室において、 $25^{\circ}\text{C}$ の雰囲気温度で行った。試験開始前に、試験片は、試験室内において、少なくとも5分間、引張試験の負荷がかからない状態を維持し、また、試験片に熱電対を配置して、雰囲気温度と同等になったことを確認した後に、引張試験を行った。

[0206] 引張試験は、引張速度 $1.27\text{mm}/\text{分}$ にて、両者の接着面から $90^{\circ}$  方向に引っ張って行い、その最大荷重を接着面積で除した値を垂直接着強度(単位:MPa)とした。また、試料数は $n=5$ とした。

[0207] [実施例22]

硬化促進剤としてDCMUに代えてオミキュア52を用いた以外は、実施例2と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、および繊維強化複合材料を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、得られた樹脂組成物は $150^{\circ}\text{C}$ において3分で硬化可能であり、複合材料の難燃性・機械特性は実施例2と同様に良好のものが得られた。また、難燃性については積層板厚み約 $0.6\text{mm}$ の試験片に加え、積層板厚み約 $0.4\text{mm}$ 、約 $0.2\text{mm}$ の試験片においてもV-0を達成できた。

[0208] [実施例23]

赤リン難燃剤をノーバレット120からノーバエクセル140に変更し、増量した以外は実施例22と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、および繊維強化複合材料を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、得られた樹脂組成物は $150^{\circ}\text{C}$ において3分で硬化可能であり、複合材料の難燃性・機械特性は実施例22と同様に良好のものが得られた。

[0209] [比較例15]

リン化合物を加えない以外は、実施例22、23と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、および繊維強化複合材料を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、難燃評価が不合格であった。

## [0210] [実施例24～26]

硬化促進剤としてDCMUに代えてオミキュア24またはオミキュア52を用い、リン化合物CR-733S (レゾルシノールジホスフェート)を表6の配合比で配合した以外は、実施例15と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、および繊維強化複合材料を作製した。前記方法で各特性の評価を行ったところ、得られた樹脂組成物は150℃において3分で硬化可能であり、複合材料の機械特性は実施例15と同様に良好のものが得られた。また、難燃性については積層板厚み約0.6mmの試験片に加え、積層板厚み約0.4mm、約0.2mmの試験片においてもV-0を達成できた。

## [0211] [実施例27]

表6の処方で調合した樹脂組成物を60℃に加温し、樹脂注入機を用いて、予め150℃に加熱され、炭素繊維織物(CB6343, 東レ製)が必要枚数設置された金型に1分で注入し、3分硬化させ、レジントランスファーモールド法で積層板を作製した。得られた複合材料は実施例24のプリプレグを用いた物と比較してわずかに引張強度、シャルピー衝撃強度に劣るものの、難燃性はいずれの積層厚みにおいてもV-0と良好であった。

## [0212] [比較例16]

赤リン難燃剤“ノーバレット”120を三酸化アンチモンに、“エピコート”1001の一部を、臭素化エポキシ樹脂である“エピクロン”152に置き換え、実施例6と同じ方法で樹脂組成物、プリプレグ、繊維強化複合材料を作製した。前記方法で各特性を評価したところ、0° 曲げ弾性率等の機械特性は同等で、難燃性は積層板厚み約0.6mmでV-1、V-0であったものの、60℃における樹脂粘度が実施例14に近い値であるにもかかわらず、プリプレグのタック性が過剰で取り扱いにくいレベルであった。また、樹脂硬化物の比重は1.4、複合材料の比重は1.64と大きいものであった。

[表6]



表6		実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	比較例15	比較例16
エポキシ樹脂(構成要素[A])	"エポコート"807	20	20	20	20	20	100	20	20
	"エポコート"828	20	20	20	20	20		20	15
	"エポコート"834	20	20	20	20	20		20	15
	"エポコート"1001	25	25	25	25	25		25	15
	"エポコート"1004AF	35	35	35	35	35		35	35
アミン系硬化剤(構成要素[B])	"エポコート"154								
	"エポコート"604								
	"AER"XAC4151								
	Dicy7	4	4	4	4	4	4	4	4
	"ノーバレット"120	6							
リン化合物(構成要素[C])	"ノーバエクスセル"140		10						
	"ノーバエクスセル"F5								
	GDP								
	OR-733S			20	25	35	20		
	DCMU-99								
硬化促進剤(構成要素[D])	"オミキュア"24			5	5		5	5	5
	"オミキュア"52	7	7			7		7	
	"ビニレック"K	5	5	5	5	5		5	5
	"エピクロン"152								15
	三酸化アンチモン								10
熱可塑性樹脂	酸化マグネシウム								
	樹脂組成物中のリン含量(重量%)	4.2	7.3	1.6	2	4.6	1.7	0	0
	樹脂粘度(Pa・s, 60℃)	147	152	119	123	132	2.1	141	98
	プリプレグのタック性(○:良好、○取扱い支障なし、×:支障あり)	○	○	○	○	○	×	×	×
	樹脂硬化条件及び複合材料成形条件	150℃ 3分	150℃ 3分	150℃ 3分	150℃ 3分	150℃ 3分	150℃ 3分	150℃ 3分	150℃ 30分
樹脂硬化板特性	硬化性及び成形温度	1256	1282	1215	1232	1239	121	123	14
	比重	○	○	○	○	○	○	○	○
	硬化性	○	○	○	○	○	○	○	○
	150℃10分硬化	○	○	○	○	○	○	○	○
	150℃30分硬化	○	○	○	○	○	○	○	○
複合材料特性	Tg(℃)	141	142	138	136	134	131	138	143
	比重	1.583	1.595	1.565	1.57	1.581	1.56	1.58	1.64
	繊維体積分率(%)	59	60.5	60.5	61	60	59	60	60.5
	積層板厚み(mm)	0.61	0.62	0.6	0.59	0.61	0.62	0.6	0.62
	難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1
複合材料特性	積層板厚み(mm)	0.4	0.41	0.4	0.4	0.41	0.4	0.4	0.42
	難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	不合格
	積層板厚み(mm)	0.2	0.21	0.2	0.19	0.2	0.2	0.2	0.21
	難燃性	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	不合格
	0° 引張強度(MPa)	2580	2560	2620	2600	2580	2390	2550	2430
複合材料特性	積層構成: 一方方向	287	285	310	310	305	254	274	255
	積層構成: 重量部を表す)								
	積層構成: 重量部を表す)								
	積層構成: 重量部を表す)								
	積層構成: 重量部を表す)								

- [0213] 実施例22〜27は、力学特性、軽量性に優れ、優れた難燃性を兼ね備えており、パソコン筐体、携帯電話の部材として好適に使用できる。特に実施例25は、難燃性の発泡体を使用することで軽量性が極めて高い。
- [0214] 一方、比較例15、16は繊維強化複合材板の部分が難燃性に劣るため、用途が制



限される。

[0215] 次に、下記実施例29〜40、比較例17〜19で用いた評価・測定方法を示す。

[0216] (9) T<sub>max</sub>評価

まず繊維強化複合材料板のガラス転移温度を(3)に従い評価し、そのガラス転移温度+20℃の温度で1時間アフターキュアした。アフターキュア後の繊維強化複合材料板についてDSCにて残存発熱量の確認をし、残存発熱がないことを確認した後、ガラス転移温度を(3)に従い評価し、T<sub>max</sub>とした。

[0217] (10) ISO4587接着強度

接着強度の測定を行うための試験片は、次に説明される手法により準備した。

[0218] 試験片の形状および寸法は、ISO4587の規定に基づき、第6図に示される。試験片の長さ18は、100mm、幅19は、25mmである。試験片20は、2本作成される。繊維強化複合材料板から、これらの寸法からなる試験片の切り出しが困難な場合は、第6図に示される形状を比例的に縮小した寸法からなる試験片で代用してもよい。

[0219] 用意された2本の試験片20同士を、それぞれの熱可塑性樹脂を主成分とする被覆層が接合部になるように向かい会わせた。この接合部21の長さ22は、12.5mmとした。被覆層の樹脂が十分に熔融する温度まで、双方の試験片20を加熱して、両者を接着させ、クランプしながら冷却し、両者を接合させたものを引張試験片とした。具体的には被膜層の樹脂の融点よりも50℃高い温度において0.6MPaの圧力で1分間保持して接合した。この引張試験片を引張試験に供した。接合位置近傍(境界近傍)で破壊したことを確認し、その強力(kN)を接合部表面積で除した値を、接着強度(MPa)とした。

[0220] なお、本実施例で作製したパソコン筐体の模式図を図4に、携帯電話ディスプレイの模式図を図5に示す。

[0221] [実施例28]

(部材(I))

実施例1で作製したプリプレグを用いて以下のように作製した。

[0222] 上記プリプレグを複数枚準備し、(0° / 90° / 0° / 0° / 90° / 0° )の構成となるように積層した。

- [0223] また被覆層用の熱可塑性樹脂として、ポリアミド6／66／610の3元共重合ポリアミド樹脂(東レ(株)製CM4000、融点150℃)からなる厚み40  $\mu$  mのフィルムを上記プリプレグの積層体の最上層に1枚積層した。
- [0224] 当該積層体を、加熱プレス機にて160℃で5分間予熱して、熱可塑性樹脂を溶融し、さらに0.6MPaの圧力をかけながら150℃で30分間加熱して硬化させた。硬化終了後、室温で冷却し、脱型して、厚み0.63mmの繊維強化複合材料板を得た。
- [0225] この繊維強化複合材料板のTmaxは142℃であり、Tmax-Tgは2℃であった。
- [0226] また、この繊維強化複合材料板の難燃性はV-0で、被覆層の凹凸形状最大厚みTpfは25  $\mu$  mであった。またTsurは20  $\mu$  mであった。ISO4587接着強度は25MPaであった。
- [0227] (「別の部材(II)」および一体化)  
上記繊維強化複合材料板を所定のサイズに切り出し、パソコン筐体射出成形用金型にインサートし、繊維強化複合材料板の熱可塑性樹脂被覆層を有する面に対して、「別の部材(II)」として、東レ(株)製長繊維ペレットTLP1146(ポリアミド樹脂マトリックス、炭素繊維含有量20重量%)を射出成形にて成形、一体化し、パソコン筐体の一体化成形品とした。射出成形機は日本製鋼所(株)製J350EIIIを使用し、射出成形は、スクリー回転数60rpm、シリンダー温度280℃、射出速度90mm/sec、射出圧力200MPa、背圧0.5MPa、金型温度55℃で行った。尚、別途、前記と同様にして厚み1.0mmの第2の部材を成形し、難燃性を評価したところ、V-0であった。
- [0228] 得られた一体化成形品の垂直接着強度の評価を試みたところ、6MPaにおいて、接合部分が剥離するよりも前に試料と治具との接着剤による固定部分が剥離したことから、6MPa以上であると評価される。
- [0229] [実施例29]  
(部材(I))  
実施例2で作製したプリプレグを用いて、実施例28と同様にして繊維強化複合材料板を作製した。
- [0230] この繊維強化複合材料板の厚みは0.62mmであり、Tmaxは142℃であり、Tmax-Tgは2℃であった。

[0231] また、この繊維強化複合材料板の難燃性はV-0で、被覆層の凹凸形状最大厚み  $T_{pf}$  は  $25\ \mu\text{m}$  であった。また  $T_{sur}$  は  $20\ \mu\text{m}$  であった。ISO4587接着強度は  $25\text{MPa}$  であった。

[0232] (「別の部材(II)」および一体化)

上記繊維強化複合材料板を用いて、実施例28と同様の方法で、パソコン筐体の一体化成形品を作製した。

[0233] 得られた一体化成形品の垂直接着強度の評価を試みたところ、 $6\text{MPa}$  において、接合部分が剥離するよりも前に試料と治具との接着剤による固定部分が剥離したことから、 $6\text{MPa}$  以上であると評価される。

[0234] [実施例30]

(部材(I))

実施例7で作製したプリプレグを用いて、実施例28と同様にして繊維強化複合材料板を作製した。

[0235] この繊維強化複合材料板の厚みは  $0.60\text{mm}$  であり、 $T_{max}$  は  $142^{\circ}\text{C}$  であり、 $T_{max}-T_g$  は  $4^{\circ}\text{C}$  であった。

[0236] また、この繊維強化複合材料板の難燃性はV-0で、被覆層の凹凸形状最大厚み  $T_{pf}$  は  $25\ \mu\text{m}$  であった。また  $T_{sur}$  は  $20\ \mu\text{m}$  であった。ISO4587接着強度は  $25\text{MPa}$  であった。

[0237] (「別の部材(II)」および一体化)

上記繊維強化複合材料板を用いて、実施例28と同様の方法で、パソコン筐体の一体化成形品を作製した。

[0238] 得られた一体化成形品の垂直接着強度の評価を試みたところ、 $6\text{MPa}$  において、接合部分が剥離するよりも前に試料と治具との接着剤による固定部分が剥離したことから、 $6\text{MPa}$  以上であると評価される。

[0239] [実施例31]

(「部材(I)」)

実施例3で作製したプリプレグを用いて、実施例28と同様にして繊維強化複合材料板を作製した。

[0240] この繊維強化複合材料板の厚みは0.61mmであり、Tmaxは142℃であり、Tmax-Tgは2℃であった。

[0241] また、この繊維強化複合材料板の難燃性はV-0で、被覆層の凹凸形状最大厚みTp<sub>f</sub>は25 μmであった。またT<sub>sur</sub>は20 μmであった。ISO4587接着強度は25MPaであった。

[0242] (「別の部材(II)」および一体化)

上記繊維強化複合材料板を用いて、実施例28と同様の方法で、パソコン筐体の一体化成形品を作製した。

[0243] 得られた一体化成形品の垂直接着強度の評価を試みたところ、6MPaにおいて、接合部分が剥離するよりも前に試料と治具との接着剤による固定部分が剥離したことから、6MPa以上であると評価される。

[0244] [実施例32]

(部材(I))

実施例1で作製した繊維強化複合材料板を用いた。

[0245] 繊維強化複合材料板の厚みは0.63mm、Tmaxは142℃であり、Tmax-Tgは2℃であった。また、この繊維強化複合材料板の難燃性はV-0であった。

[0246] (「別の部材(II)」および一体化)

所定形状に加工した金属スペーサーをパソコン筐体用射出成形金型にインサートし、以降から射出成形までを実施例28と同様に行い、第2の部材を作製した。得られた第2の部材と上記繊維強化複合材料板を前記金属スペーサーと同じ所定形状にしたものとを、接着剤としてスリーボンド(株)製二液型アクリル系接着剤3921/3926を塗布して接着後、常温で24hr放置して、パソコン筐体の一体化成形品とした。

[0247] 得られたパソコン筐体の接合部分の垂直接着強度は5MPaであった。

[0248] [実施例33]

(部材(I))

実施例1で作製したプリプレグを用いて、(0° / 90° / 0° / 90° / 0° / 0° / 90° / 0° / 90° / 0° )の構成となるように積層し、以降は実施例28と同様に

して繊維強化複合材料板を作製した。

[0249] この繊維強化複合材料板の厚みは1.05mmであり、Tmaxは142℃であり、Tmax-Tgは2℃であった。

[0250] また、この繊維強化複合材料板の難燃性はV-0で、被覆層の凹凸形状最大厚みTp<sub>f</sub>は25 μmであった。ISO4587接着強度は25MPaであった。

[0251] (「別の部材(II)」および一体化)

上記繊維強化複合材料板を用いて、実施例28と同様にしてパソコン筐体の一体化成形品とした。

[0252] 得られた一体化成形品の垂直接着強度の評価を試みたところ、6MPaにおいて、接合部分が剥離するよりも前に試料と治具との接着剤による固定部分が剥離したことから、6MPa以上であると評価される。

[0253] [実施例34]

(部材(I))

まず、3元共重合ポリアミド樹脂CM4000を95重量部とメラミンシアヌレート塩(MC-440日産化学社製)を5重量部とを2軸押出機で混合したペレットを、プレス成形して、厚み40 μmのフィルムとした。得られたフィルムを、被覆層として使用した以外は実施例28と同様にして、繊維強化複合材料板を作製した。

[0254] この繊維強化複合材料板の厚みは0.64mmであり、Tmaxは142℃であり、Tmax-Tgは2℃であった。

[0255] また、この繊維強化複合材料板の難燃性はV-0で、被覆層の凹凸形状最大厚みTp<sub>f</sub>は25 μmであった。またT<sub>sur</sub>は20 μmであった。ISO4587接着強度は20MPaであった。

[0256] (「別の部材(II)」および一体化)

上記繊維強化複合材料板を用いて、実施例28と同様にしてパソコン筐体の一体化成形品とした。

[0257] 得られた一体化成形品の垂直接着強度の評価を試みたところ、6MPaにおいて、接合部分が剥離するよりも前に試料と治具との接着剤による固定部分が剥離したことから、6MPa以上であると評価される。



## [0258] [実施例35]

(部材(I))

実施例1で作製したプリプレグを複数枚準備し、( $0^{\circ}$  /  $90^{\circ}$  /  $0^{\circ}$  /  $0^{\circ}$  /  $90^{\circ}$  /  $0^{\circ}$ )の構成となるように積層した。

[0259] また被覆層用の熱可塑性樹脂として、ポリアミド6/66/610の3元共重合ポリアミド樹脂(東レ(株)製CM4000、融点 $150^{\circ}\text{C}$ )からなる厚み $40\mu\text{m}$ のフィルムを上記プリプレグの積層体の最上層に1枚積層した。さらに反対面(最下層)にも表面のささくれ防止用の第3の部材として住友化学(株)製“ボンドファースト”(VC-40、融点 $95^{\circ}\text{C}$ )からなる厚み $40\mu\text{m}$ のフィルムを1枚積層した。

[0260] 当該積層体を、加熱プレス機にて $160^{\circ}\text{C}$ で5分間予熱して、熱可塑性樹脂を溶融し、さらに $0.6\text{MPa}$ の圧力をかけながら $150^{\circ}\text{C}$ で30分間加熱して硬化させた。硬化終了後、室温で冷却し、脱型して、厚み $0.64\text{mm}$ の繊維強化複合材料板を得た。

[0261] この繊維強化複合材料板の $T_{\text{max}}$ は $142^{\circ}\text{C}$ であり、 $T_{\text{max}}-T_{\text{g}}$ は $2^{\circ}\text{C}$ であった。

[0262] また、この繊維強化複合材料板の難燃性はV-0で、被覆層の凹凸形状最大厚み $T_{\text{pf}}$ は $25\mu\text{m}$ であった。また $T_{\text{sur}}$ は $20\mu\text{m}$ であった。ISO4587接着強度は $25\text{MPa}$ であった。

[0263] (「別の部材(II)」および一体化)

上記繊維強化複合材料板を射出成形用金型にインサートし、繊維強化複合材料板の熱可塑性樹脂被覆層(ポリアミド層)を有する面に対して、「別の部材(II)」として、東レ(株)製長繊維ペレットTLP1146(ポリアミド樹脂マトリックス、炭素繊維含有量20重量%)を射出成形にて成形、一体化し、パソコン筐体の一体化成形品とした。

[0264] 得られた一体化成形品の垂直接着強度の評価を試みたところ、 $6\text{MPa}$ において、接合部分が剥離するよりも前に試料と治具との接着剤による固定部分が剥離したことから、 $6\text{MPa}$ 以上であると評価される。

## [0265] [実施例36]

(部材(I))

比較例8で作製した $0.62\text{mm}$ 厚みの繊維強化複合材料板を用いた。

[0266] この繊維強化複合材料板の $T_{\text{max}}$ は $150^{\circ}\text{C}$ であり、 $T_{\text{max}}-T_{\text{g}}$ は $4^{\circ}\text{C}$ であった。また

、この繊維強化複合材料板の難燃性はV-0であった。

[0267] (「別の部材(II)」および一体化)

上記繊維強化複合材料板を用いて、実施例32と同様にしてパソコン筐体の一体化成形品を作製した。得られたパソコン筐体の接合部分の垂直接着強度は5MPaであった。

[0268] [実施例37]

(部材(I))

実施例15で作製した繊維強化複合材料板を用いた。

[0269] この繊維強化複合材料板の厚みは0.6mmであり、Tmaxは142℃であり、Tmax-Tgは3℃であった。

[0270] また、この繊維強化複合材料板の難燃性はV-0であった。

(「別の部材(II)」および一体化)

上記繊維強化複合材料板を用いて、実施例32と同様にしてパソコン筐体の一体化成形品を作製した。得られたパソコン筐体の接合部分の垂直接着強度は5MPaであった。

[0271] [実施例38]

(部材(I))

実施例27で作製した繊維強化複合材料板を用いた。

[0272] この繊維強化複合材料板の厚みは0.62mmであり、Tmaxは136℃であり、Tmax-Tgは5℃であった。

[0273] また、この繊維強化複合材料板の難燃性はV-0であった。

(「別の部材(II)」および一体化)

上記繊維強化複合材料板を用いて、実施例32と同様にしてパソコン筐体の一体化成形品を作製した。得られたパソコン筐体の接合部分の垂直接着強度は5MPaであった。

[0274] [実施例39]

(部材(I))

実施例28と同様にして繊維強化複合材料板を作製した。

[0275] この繊維強化複合材料板の厚みは0.63mm、Tmaxは142℃であり、Tmax-Tgは2℃であった。

[0276] また、この繊維強化複合材料板の難燃性はV-0で、被覆層の凹凸形状最大厚みTp<sub>f</sub>は25 μmであった。またT<sub>sur</sub>は20 μmであった。ISO4587接着強度は25MPaであった。

[0277] (「別の部材(II)」および一体化)

上記繊維強化複合材料板を所定のサイズに切り出し、携帯電話ディスプレイ筐体射出成形用金型にインサートし、以降は実施例28と同様にして携帯電話ディスプレイ筐体の一体化成形品を作製した。

[0278] 得られた一体化成形品の垂直接着強度の評価を試みたところ、6MPaにおいて、接合部分が剥離するよりも前に試料と治具との接着剤による固定部分が剥離したことから、6MPa以上であると評価される。

[0279] [実施例40]

(部材(I))

実施例28と同様にして繊維強化複合材料板を作製した。

[0280] この繊維強化複合材料板の厚みは0.63mm、Tmaxは142℃であり、Tmax-Tgは2℃であった。

[0281] また、この繊維強化複合材料板の難燃性はV-0で、被覆層の凹凸形状最大厚みTp<sub>f</sub>は25 μmであった。またT<sub>sur</sub>は20 μmであった。ISO4587接着強度は25MPaであった。

[0282] (「別の部材(II)」および一体化)

別途、東レ(株)製長繊維ペレットTLP1146を用いて、射出成形にて第2の部材を形成した。上記繊維強化複合材料板を所定のサイズに切り出し、第2の部材と、超音波溶着機を用いて周波数20kHz、圧力1MPaにて一体化し、携帯電話ディスプレイ筐体とした。このとき第2の部材は、繊維強化複合材料板の熱可塑性樹脂被覆層と接するように一体化した。

[0283] 得られた一体化成形品の垂直接着強度の評価を試みたところ、6MPaにおいて、接合部分が剥離するよりも前に試料と治具との接着剤による固定部分が剥離したこと

から、6MPa以上であると評価される。

[0284] [比較例17]

(部材(I))

比較例3で作製したプリプレグを用いて、実施例28と同様にして繊維強化複合材料板を作製した。

[0285] この繊維強化複合材料板の厚みは0.63mmであり、 $T_{max}$ は142℃であり、 $T_{max}-T_g$ は2℃であった。

[0286] また、この繊維強化複合材料板の難燃性は不合格で、被覆層の凹凸形状最大厚み $T_{pf}$ は25  $\mu m$ であった。また $T_{sur}$ は20  $\mu m$ であった。ISO4587接着強度は25MPaであった。

[0287] (「別の部材(II)」)

上記繊維強化複合材料板を用いて、実施例28と同様にしてパソコン筐体の一体化成形品を作製した。

[0288] 得られた一体化成形品の垂直接着強度の評価を試みたところ、6MPaにおいて、接合部分が剥離するよりも前に試料と治具との接着剤による固定部分が剥離したことから、6MPa以上であると評価される。

[0289] [比較例18]

(部材(I))

比較例3で作製したプリプレグを用いて、実施例28と同様にして繊維強化複合材料板を作製した。

[0290] この繊維強化複合材料板の厚みは0.63mmであり、 $T_{max}$ は142℃であり、 $T_{max}-T_g$ は2℃であった。

[0291] また、この繊維強化複合材料板の難燃性は不合格であった。

[0292] (「別の部材(II)」および一体化)

実施例40と同様にして、別途第2の部材を作製した。

[0293] 上記繊維強化複合材料板と、得られた第2の部材とを接着剤としてスリーボンド(株)製二液型アクリル系接着剤3921/3926を塗布して接着後、常温で24hr放置して、携帯電話ディスプレイ筐体の一体化成形品とした。

[0294] 得られた携帯電話ディスプレイ筐体の接合部分の垂直接着強度は5MPaであった

[比較例19]

(部材(I))

硬化及び成形時間を2分にした以外は実施例11と同様にして、繊維強化複合材料板を作製した。

[0295] この繊維強化複合材料板の厚みは0.64mmであり、 $T_{max}$ は142℃であり、 $T_{max}-T_g$ は63℃であった。

[0296] また、この繊維強化複合材料板の難燃性は不合格であった。

[0297] (「別の部材(II)」および一体化)

上記繊維強化複合材料板を用いて、実施例32と同様にしてパソコン筐体の一体化成形品を作製した。得られたパソコン筐体の接合部分の垂直接着強度は5MPaであった。

[表7]



		実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35
第1の部材	構成物	強化繊維 (67wt%)	炭素繊維 (67wt%)	炭素繊維 (67wt%)	炭素繊維 (67wt%)	炭素繊維 (67wt%)	炭素繊維 (67wt%)	炭素繊維 (67wt%)	炭素繊維 (67wt%)
	熱硬化製樹脂	エポキシ (プリプレグ)	エポキシ (プリプレグ)	速硬化エポキシ (プリプレグ)	エポキシ (プリプレグ)	エポキシ (プリプレグ)	エポキシ (プリプレグ)	エポキシ (プリプレグ)	エポキシ (プリプレグ)
	難燃剤	赤リン	赤リン	赤リン	赤リン	赤リン	赤リン	赤リン	赤リン
	平均粒径	10~15 $\mu$ m	10~15 $\mu$ m	10~15 $\mu$ m	10~15 $\mu$ m	10~15 $\mu$ m	10~15 $\mu$ m	10~15 $\mu$ m	10~15 $\mu$ m
	添加量	3重量部	6重量部	6重量部	10重量部	3重量部	3重量部	3重量部	3重量部
	TP被覆層	CM4000	CM4000	CM4000	CM4000	なし	CM4000	CM4000(難燃)	CM4000
	特性								
	Tmax-Tg	2	2	4	2	2	2	2	2
	板厚み	0.6mm	0.6mm	0.6mm	0.6mm	0.6mm	1.0mm	0.6mm	0.6mm
	UL-94難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
第2の部材:別の部材 (I I)	ISO4587接着強度	25MPa	25MPa	25MPa	25MPa	—	25MPa	20MPa	25MPa
	垂直接着強度	>6MPa	>6MPa	>6MPa	>6MPa	5MPa	>6MPa	>6MPa	>6MPa
	構成物	TLP材 CF/Ny/赤リン	TLP材 CF/Ny/赤リン	TLP材 CF/Ny/赤リン	TLP材 CF/Ny/赤リン	TLP材 CF/Ny/赤リン	TLP材 CF/Ny/赤リン	TLP材 CF/Ny/赤リン	TLP材 CF/Ny/赤リン
	特性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
第3の部材		—	—	—	—	—	—	—	表面フィルム
接合方法		インサート 射出成形	インサート 射出成形	インサート 射出成形	インサート 射出成形	接着剤	インサート 射出成形	接着剤	インサート 射出成形
用途		パソコン筐体	パソコン筐体	パソコン筐体	パソコン筐体	パソコン筐体	パソコン筐体	パソコン筐体	パソコン筐体
備考		赤リン量	赤リン量	赤リン量	赤リン量	接着剤	厚み1.0mm	スキン層難燃化	第3の部材あり

[表8]

第1の部材		実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	比較例17	比較例18	比較例19
構成物	強化繊維	炭素繊維 (67wt%)	炭素繊維 (67wt%)	炭素繊維 (67wt%)	炭素繊維 (67wt%)	炭素繊維 (67wt%)	炭素繊維 (67wt%)	炭素繊維 (67wt%)	炭素繊維 (67wt%)
	熱硬化製樹脂	エポキシ (グリプレグ)	エポキシ (グリプレグ)	エポキシ (RTM)	エポキシ (グリプレグ)	エポキシ (グリプレグ)	エポキシ (グリプレグ)	エポキシ (グリプレグ)	速硬化エポキシ (グリプレグ)
	難燃剤	臭素化エポキシ	リン酸エステル	リン酸エステル	赤リン	赤リン	なし	なし	赤リン
	平均粒径	—	—	—	10~15 $\mu$ m	10~15 $\mu$ m	—	—	10~15 $\mu$ m
	添加量	30重量部	20重量部	20重量部	3重量部	3重量部	—	—	6部
特性	TP被覆層	なし	なし	なし	CM4000	CM4000	CM4000	なし	なし
	Tmax-Tg	4	3	5	2	2	2	2	63
	板厚み	0.6mm	0.6mm	0.6mm	0.6mm	0.6mm	0.6mm	0.6mm	0.6mm
	UL-94難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-OUT	V-OUT	V-OUT
	ISO4587接着強度	—	—	—	25MPa	25MPa	25MPa	25MPa	—
第2の部材: 別の部材 (I I)	垂直接着強度	5MPa	5MPa	5MPa	>6MPa	>6MPa	>6MPa	5MPa	5MPa
	構成物	TLP材 CF/Ny/赤リン	TLP材 CF/Ny/赤リン	TLP材 CF/Ny/赤リン	TLP材 CF/Ny/赤リン	TLP材 CF/Ny/赤リン	TLP材 CF/Ny/赤リン	TLP材 CF/Ny/赤リン	TLP材 CF/Ny/赤リン
	特性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	第3の部材	—	—	—	—	—	—	—	—
	接合方法	接着剤	接着剤	接着剤	インサート 射出成形	超音波溶着	インサート 射出成形	接着剤	接着剤
用途	パソコン筐体	パソコン筐体	パソコン筐体	パソコン筐体	携帯電話	携帯電話	パソコン筐体	携帯電話	パソコン筐体
	備考	臭素化エポキシ	リン酸エステル	RTM成形		超音波溶着	難燃剤なし	難燃剤なし	硬化進行不足

[0298] 以上のように実施例28～40では優れた難燃性が得られているが、比較例17～19では難燃性が劣る結果となった。

## 請求の範囲

- [1] 下記成分[A]、[B]、[C]を含み、かつ成分[C]がリン原子濃度にして0.2～15重量％含まれる、炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
- [A]エポキシ樹脂
- [B]アミン系硬化剤
- [C]リン化合物
- [2] 60℃における粘度が10～700Pa・sであることを特徴とする請求項1に記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
- [3] 前記成分[C]として赤リンが含まれることを特徴とする請求項1または2に記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
- [4] 前記赤リンが、金属水酸化物および／または樹脂で被覆したものであることを特徴とする請求項3に記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
- [5] 前記成分[B]のアミン系硬化剤がジシアンジアミドであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
- [6] 前記成分[B]のアミン系硬化剤が70～125℃で活性化する潜在性硬化剤であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
- [7] 前記成分[B]のアミン系硬化剤が芳香族ポリアミンであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
- [8] 更に、[D]硬化促進剤を含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
- [9] 前記[D]硬化促進剤が1分子中にウレア結合を2個以上有する化合物であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
- [10] 前記[D]硬化促進剤が、1, 1'-4(メチル-m-フェニレン)ビス(3, 3-ジメチルウレア)および／または4, 4'-メチレンビス(フェニルジメチルウレア)であることを特徴とする請求項8または9に記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
- [11] 比重が1.35以下であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の炭



素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

- [12] 150℃で30分以内に硬化しうることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
- [13] 請求項1乃至12のいずれかに記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を炭素繊維に含浸せしめてなることを特徴とするプリプレグ。
- [14] 繊維体積含有率が30～95%であることを特徴とする請求項13に記載のプリプレグ。
- [15] 請求項1乃至12のいずれかに記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を硬化せしめてなる樹脂硬化物と炭素繊維とからなることを特徴とする繊維強化複合材料板。
- [16] 請求項13または14のいずれかに記載のプリプレグを硬化せしめてなることを特徴とする繊維強化複合材料板。
- [17] 厚さ0.05～2.0mmであって、難燃性がUL94 V-1またはV-0であり、かつ複合材料全体に含まれるリン原子濃度が0.03～12重量%であることを特徴とする板状炭素繊維強化複合材料板。
- [18] (a)連続した強化繊維、(b)熱硬化性樹脂を主成分とするマトリックス樹脂及び(c)難燃剤とからなる繊維強化複合板を含む部材(I)と、別の部材(II)とが接合してなる一体化成形品であり、前記部材(I)のUL-94に基づく難燃性の実質厚みの試験片でV-1またはV-0であることを特徴とする一体化成形品。
- [19] 前記(b)熱硬化性樹脂を主成分とするマトリックス樹脂のガラス転移温度 $T_g$ が、 $T_{max}-T_g \leq 50$ である請求項18に記載の一体化成形品。
- [20] 前記(c)難燃剤が、リン系、窒素系、シリコン系より選択される1種以上を含むことを特徴とする請求項19に記載の一体化成形品。
- [21] 前記(c)難燃剤が、リンまたはリン化合物をリン原子濃度にして0.03～12重量%含むリン系難燃剤であることを特徴とする請求項18乃至20のいずれかに記載の一体化成形品。
- [22] 前記(c)難燃剤が、赤リンであることを特徴とする請求項20乃至21のいずれかに記載の一体化成形品。

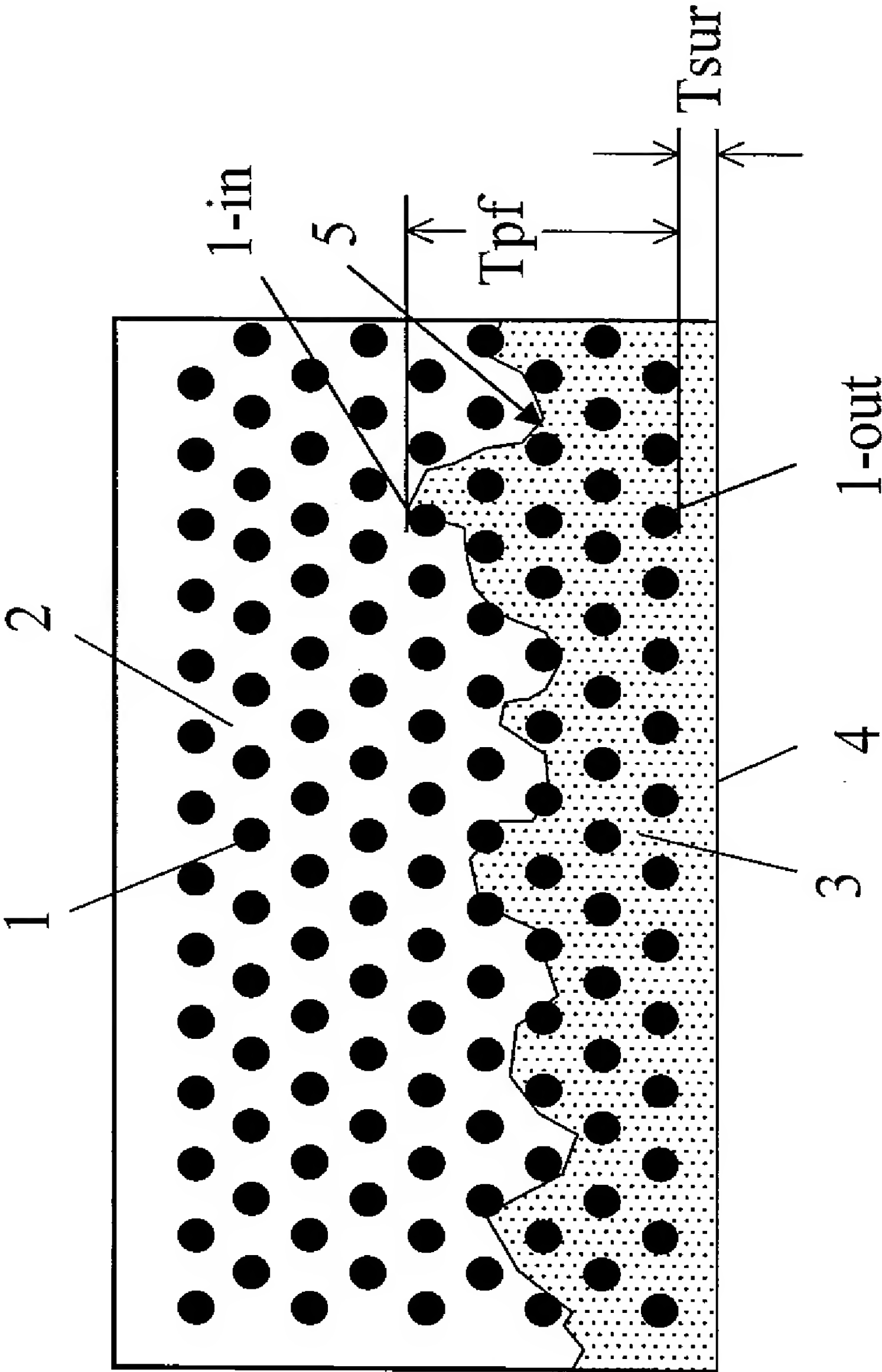
- [23] 前記赤リンは、赤リンの表面を金属水酸化物および／または樹脂を用いて被覆したものであることを特徴とする請求項22に記載の一体化成形品。
- [24] 前記部材(I)の実質厚みが0.05〜2.0mmであることを特徴とする請求項18乃至23のいずれかに記載の一体化成形品。
- [25] 前記部材(I)の実質厚みが0.1〜1.0mmであることを特徴とする請求項18乃至23のいずれかに記載の一体化成形品。
- [26] 前記部材(I)の実質厚みが0.2〜0.8mmであることを特徴とする請求項18乃至25のいずれかに記載の一体化成形品。
- [27] (a)連続した強化繊維、(b)熱硬化性樹脂を主成分とするマトリックス樹脂及び(c)難燃剤とからなる繊維強化複合材料板(A)であって、少なくとも表面の一部に(d)熱可塑性樹脂を主成分とする層を有し、UL-94に基づく難燃性がその実質厚みの試験片でV-1またはV-0であることを特徴とする繊維強化複合材料板。
- [28] 前記(b)熱硬化性樹脂を主成分とするマトリックス樹脂のガラス転移温度 $T_g$ が、 $T_{max}-T_g \leq 50$ である請求項27に記載の繊維強化複合材料板。
- [29] 前記(c)難燃剤が、リン系、窒素系、シリコン系より選択される1種以上を含むことを特徴とする請求項27または28に記載の繊維強化複合材料板。
- [30] 前記(c)難燃剤が、リンまたはリン化合物をリン原子濃度にして0.03〜12重量%含むリン系難燃剤であることを特徴とする請求項27乃至29のいずれかに記載の繊維強化複合材料板。
- [31] 前記(c)難燃剤が、赤リンであることを特徴とする請求項27乃至30のいずれかに記載の繊維強化複合材料板。
- [32] 前記赤リンは、赤リンの表面を金属水酸化物および／または樹脂を用いて被覆したものであることを特徴とする請求項31に記載の繊維強化複合材料板。
- [33] 前記(b)熱硬化性樹脂を主成分とするマトリックス樹脂組成物と、前記(d)熱可塑性樹脂層との界面が凹凸形状を形成してなることを特徴とする請求項27乃至32に記載の繊維強化複合材料板。
- [34] 前記(a)連続した強化繊維のうち、前記(d)熱可塑性樹脂を主成分とする層側の複数の強化繊維群が、前記(d)熱可塑性樹脂を主成分とする層に包含されてなる請求

項33に記載の繊維強化複合材料板。

- [35] 前記(d)熱可塑性樹脂を主成分とする層の厚みが10ー100  $\mu$  mである請求項33または34のいずれかに記載の繊維強化複合材料板。
- [36] 前記繊維強化複合材料板(A)を用い、明細書中に定義される方法にて調整した試験片を、ISO4587に基づく接着強度が、25℃において6MPa以上である請求項33乃至35のいずれかに記載の繊維強化複合材料板。
- [37] 前記繊維強化複合材料板のUL-94に基づく難燃性が厚み0.05ー2.0mmの試験片でV-1またはV-0であることを特徴とする請求項33乃至36のいずれかに記載の繊維強化複合材料板。
- [38] 前記繊維強化複合材料板のUL-94に基づく難燃性が厚み0.1ー1.0mmの試験片でV-1またはV-0であることを特徴とする請求項33乃至36のいずれかに記載の繊維強化複合材料板。
- [39] 前記繊維強化複合材料板のUL-94に基づく難燃性が厚み0.2ー0.8mmの試験片でV-1またはV-0であることを特徴とする請求項33乃至36のいずれかに記載の繊維強化複合材料板。
- [40] 請求項27乃至39のいずれかに記載の繊維強化複合材料板と、別の部材(II)とが接合していることを特徴とする一体化成形品。
- [41] 前記繊維強化複合材料板(A)と、別の部材(II)が、(d)熱可塑性樹脂層を介して接合していることを特徴とする請求項40に記載の一体化成形品。
- [42] 前記繊維強化複合材料板(A)と別の部材(II)との接合部分の垂直接着強度が25℃において6MPa以上である請求項40または41のいずれかに記載の一体化成形品。
- [43] 前記別の部材(II)が、前記部材(I)自体、熱可塑性樹脂組成物、金属材料から選択される1種以上であることを特徴とする請求項18乃至26または40乃至42のいずれかに記載の一体化成形品。
- [44] 前記別の部材(II)が、UL-94に基づく難燃性がその実質厚みの試験片でV-0である赤リン含有ナイロン組成物であることを特徴とする請求項18乃至26または40乃至43のいずれかに記載の一体化成形品。

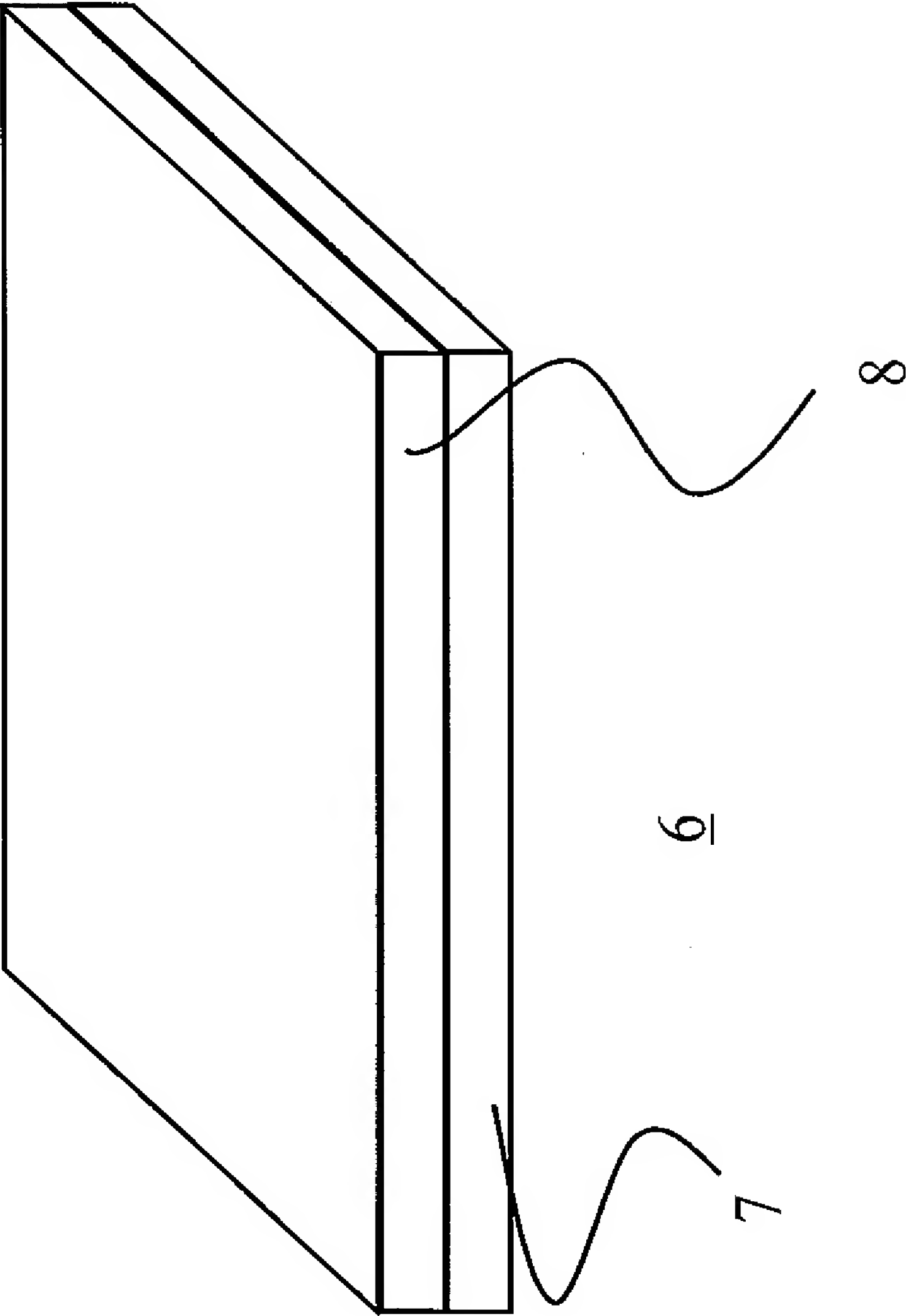
- [45] 前記別の部材(II)が、強化繊維を含む熱可塑性樹脂組成物であることを特徴とする請求項18乃至26または40乃至44のいずれかに記載の一体化成形品。
- [46] 前記連続した強化繊維が炭素繊維であることを特徴とする請求項18乃至26または40乃至45のいずれかに記載の一体化成形品。
- [47] 前記(b)熱硬化性樹脂を主成分とするマトリックス樹脂組成物の熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項18乃至26または40乃至45のいずれかに記載の一体化成形品。
- [48] 請求項18乃至26または40乃至47のいずれかに記載の一体化成形品からなる電気・電子機器用筐体。
- [49] 前記電気・電子機器が、ノートパソコン、携帯電話、携帯情報端末、デジタルカメラ、音響装置、電子記憶メディアから選択される1種以上であることを特徴とする請求項48に記載の電気・電子機器用筐体。

[図1]

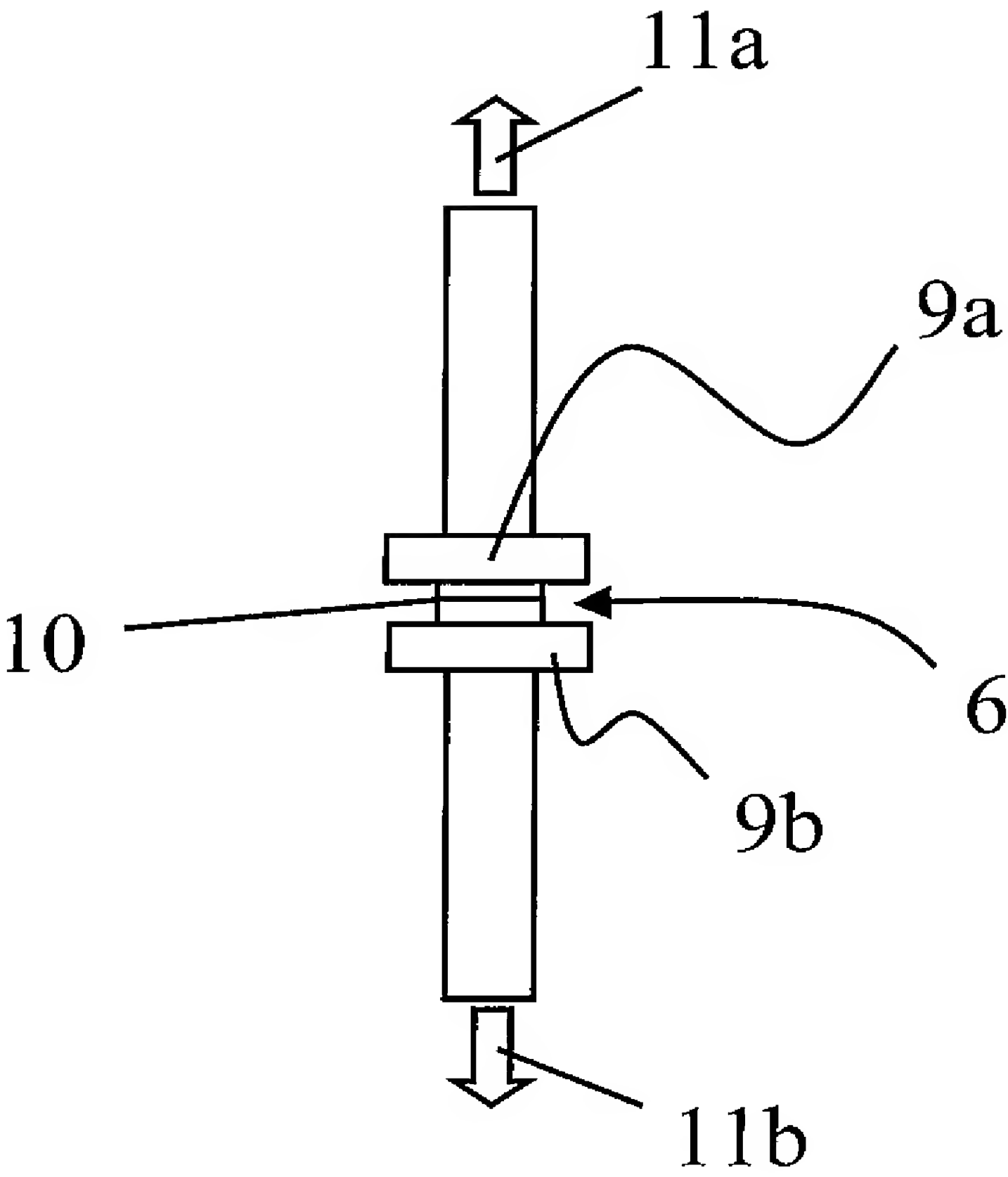




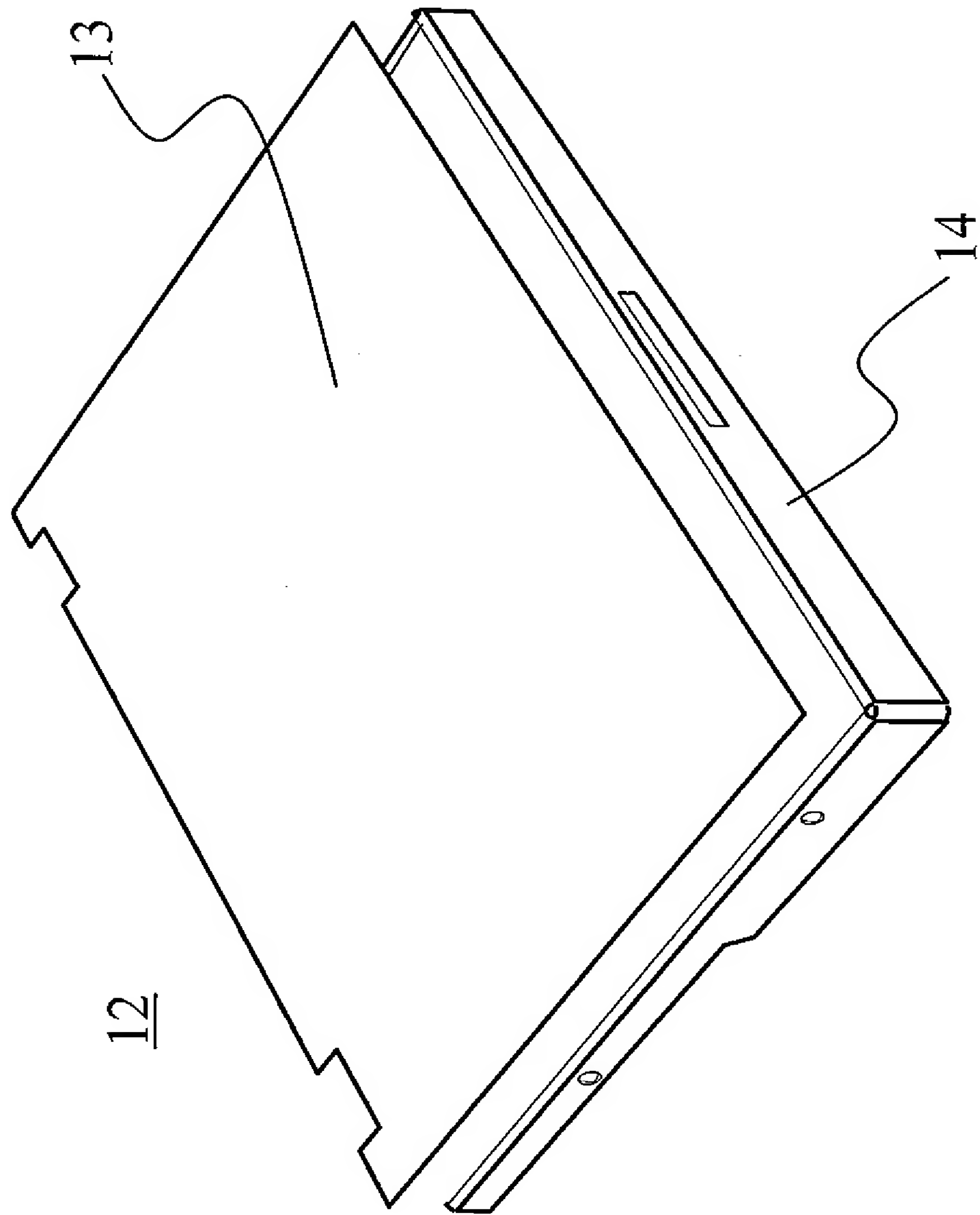
[図2]



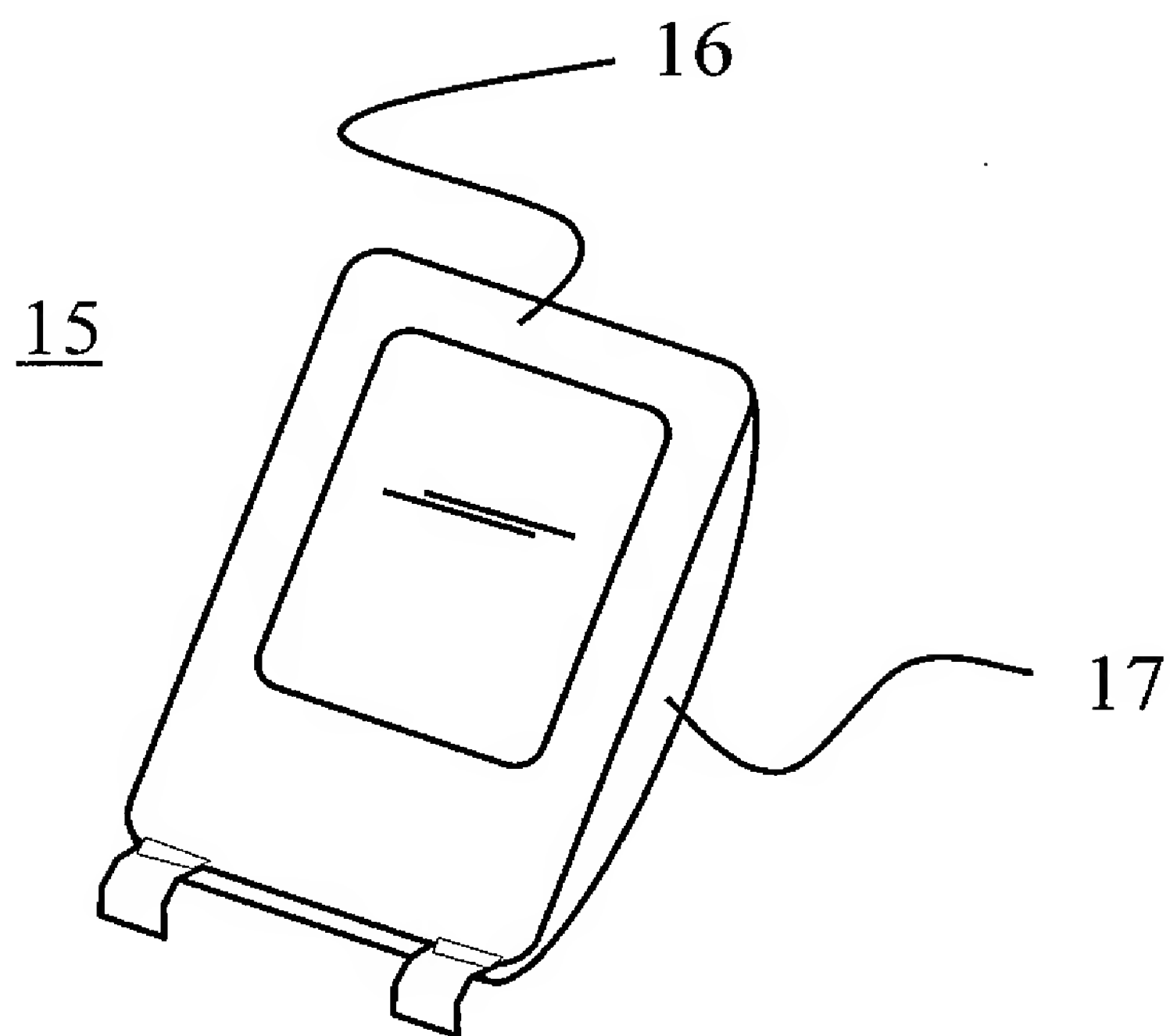
[図3]



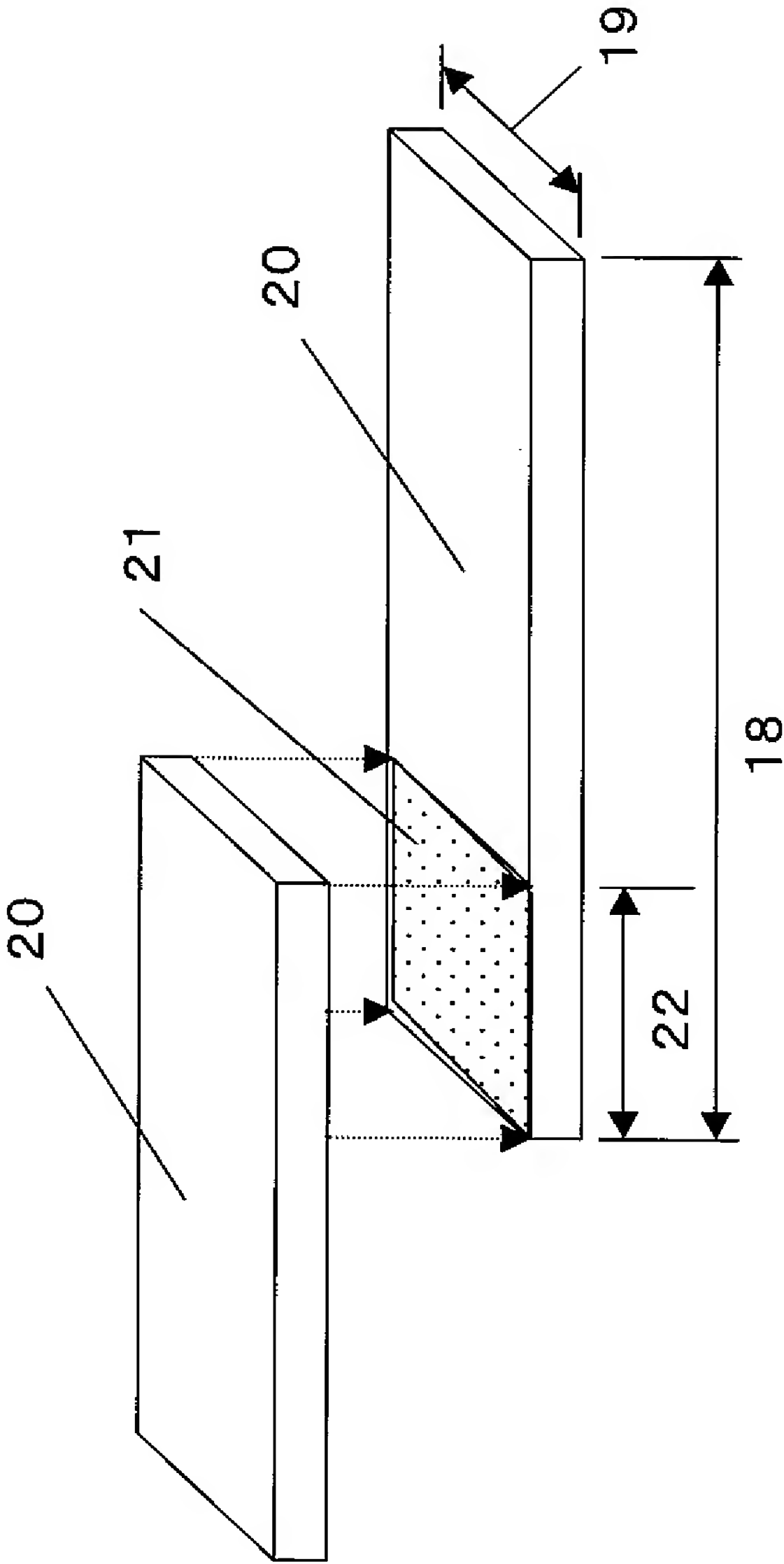
[図4]



[図5]



[図6]





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003010

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08J5/24, B32B5/28, C08K3/02, 3/32, 5/49, 9/10, C08L63/00, C09C1/00//C08G59/50, C08L63:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08J5/24, B32B5/28, C08K3/02, 3/32, 5/49, 9/10, C08L63/00, C09C1/00//C08G59/50, C08L63:00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-020410 A (Toray Industries, Inc.), 24 January, 2003 (24.01.03), Claims; page 10, Par. No. [0080]; page 11, Par. No. [0092]; page 13, example 3 (Family: none)	1-17 18-49
X Y	WO 2002/050153 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 27 June, 2002 (27.06.02), Claims; page 8, 3rd line from the bottom to page 9, line 3; page 12, line 25 to page 13, line 19; page 19, table 3 & EP 1359174 A1 page 7, Par. No. [0025]; page 8, Par. Nos. [0037] to [0040]; page 12, table 3 & US 2004/0034127 A1 & JP 2002-552042 A	1-17 18-49



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 April, 2005 (13.04.05)

Date of mailing of the international search report  
10 May, 2005 (10.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003010

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-110087 A (Chisso Corp.), 28 April, 1998 (28.04.98), Claims; page 4, Par. Nos. [0020] to [0021]; page 6, tables 1, 2 (Family: none)	1-17 18-49
Y	JP 09-323372 A (Toray Industries, Inc.), 16 December, 1997 (16.12.97), Claims; pages 3 to 4; Par. Nos. [0025] to [0029] (Family: none)	18-49
A	JP 2001-503790 A (Siemens AG.), 21 March, 2001 (21.03.01), Claims; page 4, lines 17 to 19 & US 6201074 B1 column 1, lines 29 to 33 & WO 1998/013407 A1 & AU 9746144 A & EP 928304 A1 & CZ 9900981 A3 & CN 1233262 A & SK 9900326 A3 & KR 2000048654 A & DE 59711794 G	1-49
A	JP 2002-256041 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 11 September, 2002 (11.09.02), Claims; page 4, Par. No. [0015]; page 5, Par. No. [0018]; page 6, Par. No. [0028]; page 8, table 1 (Family: none)	1-49
P,A	JP 2004-269878 A (Toray Industries, Inc.), 30 September, 2004 (30.09.04), Claims & WO 2004/060658 A1 (Family: none)	1-49

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003010

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The matter common to the epoxy resin composition of claim 1, sheet of carbon-fiber-reinforced composite material of claim 17, integrated molding of claim 18 and sheet of fiber-reinforced composite material of claim 27 is containing of reinforcing fiber and thermosetting resin. However, it is apparent that this does not allow the inventions to have a novel technical feature contributory over the prior art. Further, it cannot be stated that persons skilled in the art to which the inventions pertain recognized at the time of filing of this application the existence of a close relationship between specified concentration of phosphorus atoms and flame resistance corresponding to V-1 or V-0. (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003010

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Therefore, these inventions as there is no relationship sharing special technical features prescribed in PCT Rule 13.2, cannot be stated as constituting a group of inventions linked with each other so as to form a single general inventive concept.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08J5/24, B32B5/28, C08K3/02, 3/32, 5/49, 9/10,  
C08L63/00, C09C1/00 // C08G59/50 C08L63:00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C08J5/24, B32B5/28, C08K3/02, 3/32, 5/49, 9/10,  
C08L63/00, C09C1/00 // C08G59/50 C08L63:00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2003-020410 A (東レ株式会社) 2003.01.24 , 特許請求の範囲, 第10頁【0080】, 第11頁【0092】, 第13頁実施例3 (ファミリーなし)	1-17 18-49

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

13.04.2005

## 国際調査報告の発送日

10.5.2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3457



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 2002/050153 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2002. 06. 27, 特許請求の範囲, 第8頁下から3行—第9頁第3行, 第12 頁第25行—第13頁第19行, 第19頁表3&EP 1359174 A 1, 第7頁 [0025], 第8頁 [0037] — [0040], 第12頁 表3&US 2004/0034127 A1&JP 2002-5520 42 A	1-17 18-49
X Y	JP 10-110087 A (チッソ株式会社) 1998. 04. 28, 特許請求の範囲, 第4頁【0020】—【0021】, 第6頁表1, 2 (フ ァミリーなし)	1-17 18-49
Y	JP 09-323372 A (東レ株式会社) 1997. 12. 16, 特 許請求の範囲, 第3-4頁【0025】—【0029】 (ファミリーなし )	18-49
A	JP 2001-503790 A (シーメンス アクチエンゲゼルシャフト ) 2001. 03. 21, 特許請求の範囲, 第4頁第17-19行&US 6 201074 B1, 第1欄第29-33行&WO 1998/01340 7 A1&AU 9746144 A&EP 928304 A1&CZ 99 00981 A3&CN 1233262 A&SK 9900326 A3 &KR 2000048654 A&DE 59711794 G	1-49
A	JP 2002-256041 A (昭和高分子株式会社) 2002. 09 . 11, 特許請求の範囲, 第4頁【0015】, 第5頁【0018】, 第 6頁【0028】, 第8頁表1 (ファミリーなし)	1-49
PA	JP 2004-269878 A (東レ株式会社) 2004. 09. 30 , 特許請求の範囲&WO 2004/060658 A1 (ファミリーなし )	1-49

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲\_\_\_\_\_は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲\_\_\_\_\_は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲\_\_\_\_\_は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求項1のエポキシ樹脂組成物、請求項17の板状炭素繊維強化複合材料板、請求項18の一体化成形品及び請求項27の繊維強化複合材料板の間の共通事項は強化繊維及び熱硬化性樹脂含有する点であるが、この点は各発明が先行技術に対して貢献する新規な技術的特徴ではないことは明らかである。また、リン原子の特定の濃度と難燃性がV-1またはV-0相当であることが、本出願時に密接な関連性があるものとして当業者に認識されていたとも言えない。よって、上記各発明群は、PCT規則13.2の特別な技術的特徴を共有する関係にないので、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明とは言えない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。